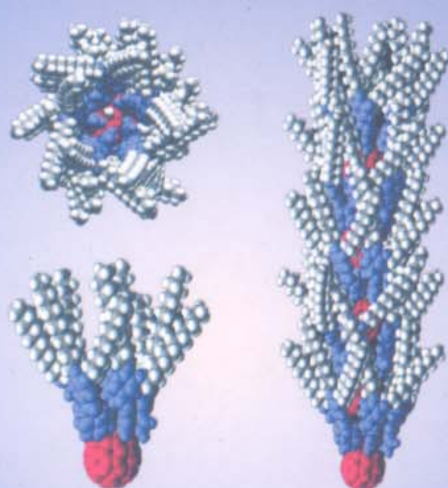
VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Nguyễn Đức Nghĩa

HÓA HỌC NANO

CÔNG NGHỆ NỀN VÀ VẬT LIỆU NGUỒN



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ
HÀ NỘI - 2007

Nguyễn Đức Nghĩa

HÓA HỌC NANO

CÔNG NGHỆ NỀN VÀ VẬT LIỆU NGUỒN

HÀ NỘI - 2007

Mục lục

Lời giới thiệu

Sự phát minh thuyết lượng tử về cấu tạo và các quá trình biến đổi của vật chất vào những năm đầu của thế kỷ thứ 20 đã dẫn đường cho sự phát triển nhiều ngành khoa học tự nhiên và các lĩnh vực công nghệ cao trong suốt thế kỷ trước. Bước vào thế kỷ thứ 21 các nhà vật lý lại mở ra một kỷ nguyên mới trong lịch sử phát triển khoa học và công nghệ trên thế giới: sự ra đời của khoa học và công nghệ Nano.

Vào những năm đầu của thập niên 90 thế kỷ trước, nhờ những tiến bộ vượt bậc của công nghệ vi điện tử cũng lại do chính mình sáng tạo ra, các nhà vật lý đã có được trong tay những phương tiện kỹ thuật để nghiên cứu các cấu trúc vật chất kích thước nano có thể được xem như những nguyên tử và phân tử nhân tạo. Phương pháp chế tạo đó của các nhà vật lý là phương pháp đi "từ trên xuống dưới, " (top-down), "gọt" nhỏ dần các cấu trúc micro. Theo sát sự thành công của các nhà vật lý, các nhà hóa học đã đi theo hướng ngược lại "từ dưới lên trên", (bottom-up), ghép các nguyên tử và phân tử thông thường thành các cấu trúc vật chất mới kích thước nano. Nếu như bằng con đường vật lý muốn tạo ra các cấu trúc nano phải sử dụng công nghệ vi điện tử ở trình độ hiện đại nhất và do đó chỉ các trung tâm nghiên cứu với vốn đầu tư rất lớn mới làm được thì bây giờ, bằng con đường hóa học, có thể tạo ra các cấu trúc nano trong phòng thí nghiệm đòi hỏi vốn đầu tư không lớn, miễn là có trình độ khoa học cao. Sự ra đời của công nghệ hóa học nano đang mở ra cho các nước nghèo, trong đó có Việt Nam, triển vọng sánh vai được với các cường quốc trong một lĩnh vực khoa học công nghệ liên ngành hiện đại nhất của thế kỷ 21 là khoa học và công nghệ nano, nếu các nước này biết phát huy tiềm năng trí tuệ của dân tộc mình.

Chính vì lý do đó mà khi được giao trách nhiệm tổ chức Trường Đại Học Công nghệ cách đây hai năm tôi đã quyết định thành lập Bộ Môn Công Nghệ Hóa học Nano trong khoa Vật lý Kỹ thuật và Công nghệ Nano của trường và mời Tiến sĩ Nguyễn Đức Nghĩa,

nghiên cứu viên cao cấp của Viện Hóa Học - Viện Khoa học và Công Nghệ Việt Nam, nhà hóa học Việt Nam đi tiên phong trong lĩnh vực Công nghệ Hóa Học Nano, làm chủ nghiệm bộ môn.

Tôi rất vui mừng giới thiệu với giới khoa học Việt Nam cuốn sách "Hoá học Nano - Công nghệ nền và vật liệu nguồn" của Tiến sĩ Nguyễn Đức Nghĩa. Đọc bản thảo cuốn sách tôi hết sức khâm phục kiến thức sâu và rộng của tác giả trong lĩnh vực mới mẻ này của khoa học. Cuốn sách không chỉ là tài liệu chuyên khảo, là "sách vỡ lòng" cho những người có trình độ đại học về hóa học bắt đầu nghiên cứu Hóa học Nano, mà còn có thể được xem như một cuốn "cẩm nang", trong lĩnh vực khoa học này. Học xong cuốn sách bạn có được đầy đủ những kiến thức cơ bản để trở thành nhà nghiên cứu vững vàng trong lĩnh vực Công Nghệ Hóa học Nano.

Hà Nội mùa xuân năm Đinh Hợi

Viện Sĩ Nguyễn Văn Hiệu

Lời nói đầu

Khoa học và công nghệ Nano đang là trào lưu nghiên cứu, giảng dạy và tìm tòi trong những năm đầu của thế kỷ 21. Không nghi ngờ gì nữa, lĩnh vực này mở ra trang mới về hướng khoa học đầy tiềm năng và sáng tạo, một lĩnh vực mà ở đó con người có thể tạo ra những vật sáng chế nhỏ nhất ở cấp độ nguyên tử của thế giới tự nhiên.

Ở nước ta, trào lưu nghiên cứu và giảng dạy về Khoa học và Công nghệ Nano cũng bắt đầu từ vài năm gần đây. Để đáp ứng nhu cầu về công tác nghiên cứu và đào tạo về Khoa học và Công nghệ Nano, đặc biệt là Hóa học Nano, được sự giúp đỡ của chương trình Khoa học và Công nghệ Nano, nhà xuất bản Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, cuốn sách **Hoá học Nano**, *công nghệ nền và vật liệu nguồn*, được biên soạn và phát hành.

Đây là cuốn sách được soạn thảo qua những tài liệu về Hoá học và công nghệ Nano gần đây nhất trên thế giới. Đồng thời cũng là những bài giảng về Hoá học Nano ở trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc Gia Hà Nội cho sinh viên, nghiên cứu sinh.

Vì là cuốn sách viết về công nghệ và vật liệu nano đầu tiên, nên khi biên tập không thể tránh khỏi những sai sót về các mặt. Đặc biệt khi soạn sách này tác giả tham khảo từ nhiều nguồn tài liệu với ngôn ngữ khác nhau: Anh, Đức, Nhật, Hàn... trong khi đó chưa có chuẩn từ tiếng Việt nên tác giả cố gắng đưa vào những từ kèm theo tiếng Anh, mong độc giả thông cảm và lượng thứ.

Để xuất bản được cuốn sách này, tác giả xin gửi lời cảm ơn Viện sỹ Nguyễn Văn Hiệu - người đặt nền móng đầu tiên cho khoa học và công nghệ Nano ở Việt Nam, người viết lời giới thiệu cuốn sách. Tác giả cũng cảm ơn Nhà xuất bản Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, cảm ơn trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội đã tạo điều kiện giảng dạy và biên tập giáo trình về lĩnh vực Hoá học Nano.

Xin cảm ơn chương trình Khoa học Nano thuộc chương trình nghiên cứu cơ bản, cảm ơn các bạn đồng nghiệp đã giúp đỡ trong quá trình biên tập cuốn sách và thông cảm về những thiếu sót trong cuốn sách xuất bản lần này.

Hà Nội, xuân 2007

Tác giả

Phần I

GIỚI THIỆU VỀ HÓA HỌC NANO

1. Giới thiệu về hóa học nano

Nanomet là điểm kỳ diệu trong kích thước chiều dài, là điểm mà tại đó những vật sáng chế nhỏ nhất do con người tạo ra ở cấp độ nguyên tử và phân tử của thế giới tự nhiên.

"Hội chứng công nghệ nano" về cơ bản đang tràn qua tất cả các lĩnh vực của khoa học và công nghệ, và sẽ thay đổi bản chất của hầu hết mọi đối tượng do con người tạo ra trong thế kỷ tiếp theo. Nói chung, công nghệ nano có nghĩa là kỹ thuật sử dụng kích thước từ 0,1 nanomet đến 100 nanomet để tạo ra sự biến đổi hoàn toàn lý tính một cách sâu sắc do hiệu ứng kích thước lượng tử (quantum size effect). Trong công nghệ nano có phương thức từ trên xuống dưới (top-down) nghĩa là chia nhỏ một hệ thống lớn để cuối cùng tạo ra được đơn vị có kích thước nano và phương thức từ dưới lên trên (bottom-up) nghĩa là lắp ghép những hạt cỡ phân tử hay nguyên tử lại để thu được kích thước nano. Đặc biệt gần đây, việc thực hiện công nghệ nano theo phương thức bottom-up trở thành kỹ thuật có thể tạo ra các hình thái vật liệu mà loài người hằng mong ước, nên thu hút rất nhiều sự quan tâm. Trong bối cảnh đó người ta nói tới hóa học đặc biệt là hóa học cao phân tử có thể trở thành một phương tiện quan trọng của phương thức bottom-up (từ dưới lên).



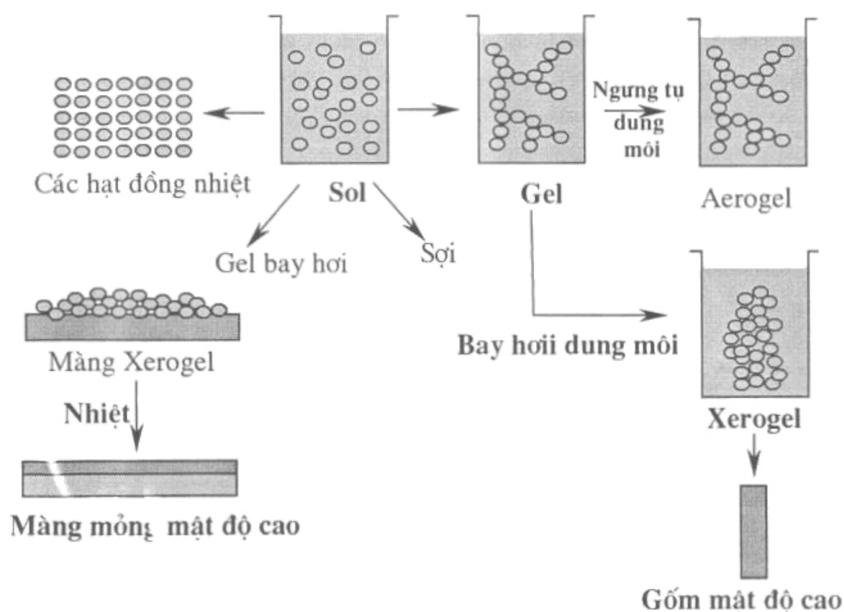
Hình 1.1. Hai nguyên lý cơ bản của công nghệ nano:
Top -down và Bottom-up

Từ thứ nguyên là kích thước nguyên tử hình thành khối dạng hạt cấu trúc nano. Những khối nano này được tổ chức hóa thành những hình thái khác nhau được sắp xếp chặt chẽ kích thước nanomet. Các phương pháp chế tạo vật liệu cấu trúc nano có thể từ tổng hợp hóa học hay bằng những công đoạn đặc biệt để tạo nên cấu trúc nano. Những chất để chế tạo vật liệu cấu trúc nano có thể là thuần hữu cơ hay vô cơ hoặc cũng có thể sử dụng vật liệu composite lai hỗn tính hữu cơ - vô cơ.

2. Công nghệ nền cơ bản trong hóa học nano

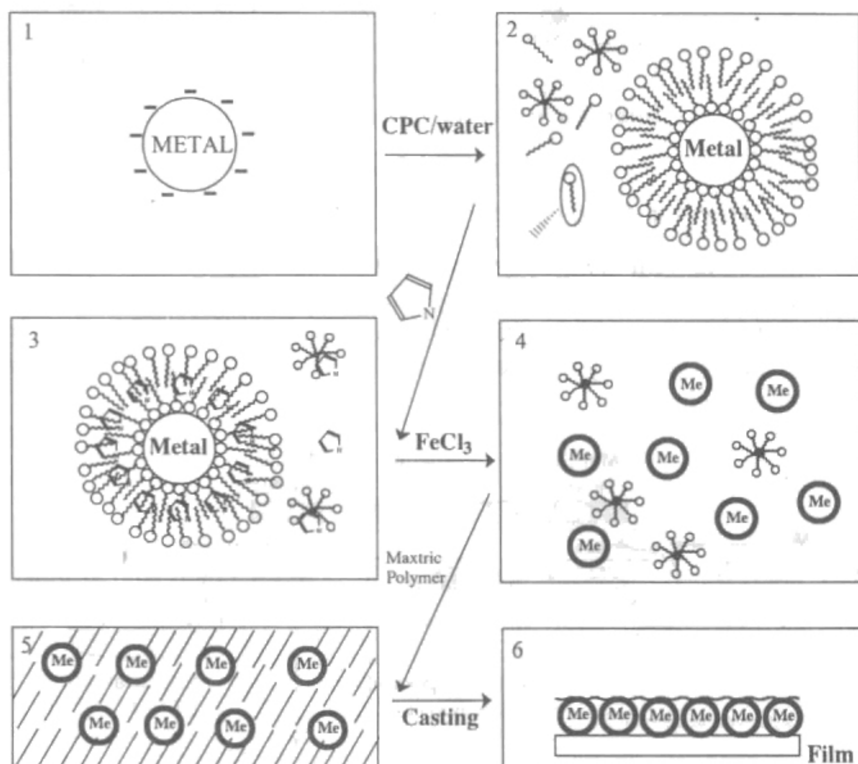
Như đã trình bày phần trên, hai nguyên lý cơ bản của công nghệ nano là: *Top-down và Bottom-up.*Từ hai nguyên lý này, ta có thể tiến hành bằng nhiều giải pháp công nghệ và kỹ thuật để chế tạo vật liệu cấu trúc nano. Một số công nghệ đóng vai trò là công nghệ nền, cơ bản. Tiêu biểu như công mghệ sol-gel, công nghệ hạt nano micell, công nghệ tự lắp ghép phân tử, công nghệ lắng đọng pha hơi hóa học, công nghệ chế tạo polyme cấu trúc nano, chế tạo vật liệu lai nano và nano composit. Ta hãy lần lượt điểm qua các công nghệ nay;

2.1.Công nghệ nano sol-gel: Đây là công nghệ điển hình nhất chế tạo vật liệu nano. Các giai đoạn chính của công nghệ này được trình bày ở hình 1.2



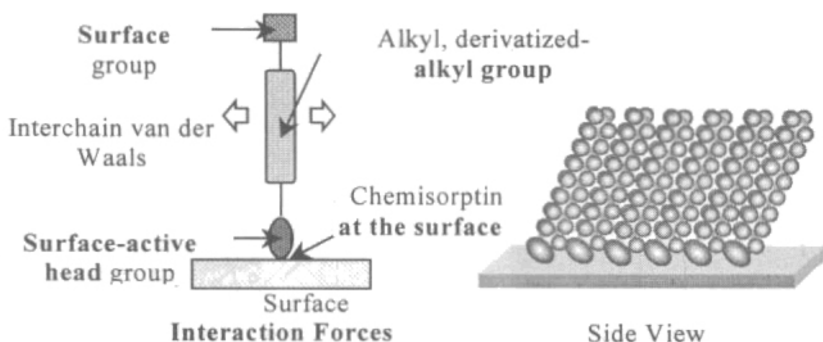
Hình 1.2. Sơ đồ công đoạn Sol - Gel

2.2. Công nghệ hạt nano Micell: Đây là công nghệ chế tạo hạt nano trong vi nhũ tương sử dụng chất hoạt động bề mặt. Các giai đoạn chính của quá trình này được trình bày trong hình 1.3.



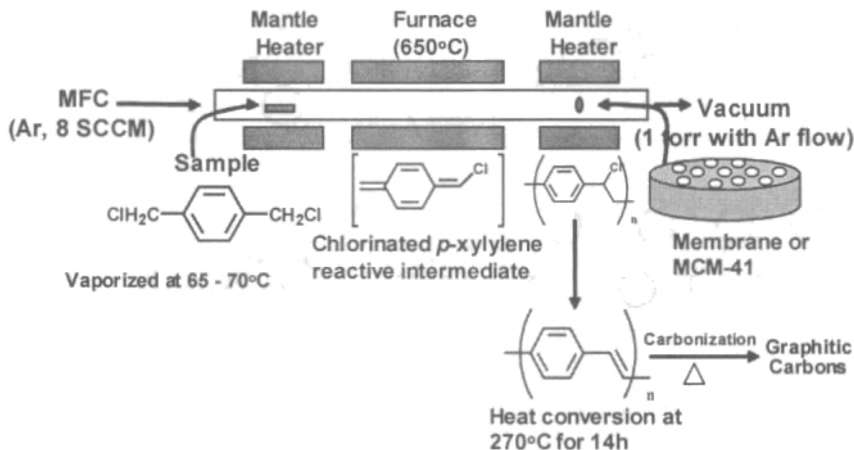
Hình 1.3. Sơ đồ các quá trình chế tạo hạt nano polyme dẫn lại hạt kim loại theo công nghệ hạt nano micell

2.3.Công nghệ tự lắp ghép phân tử: Đây là công nghệ tiêu biểu để chế tạo vật liệu cấu trúc nano, mô phỏng theo tự nhiên. Nguyên lý chính của công nghệ nay là dựa vào các lực tương tác giữa phân tử, sắp xếp, lắp ghép theo cấu trúc thiên nhiên. Ví dụ tiêu biểu như màng đơn lớp (Self-Assembled Monolayer - SAM).



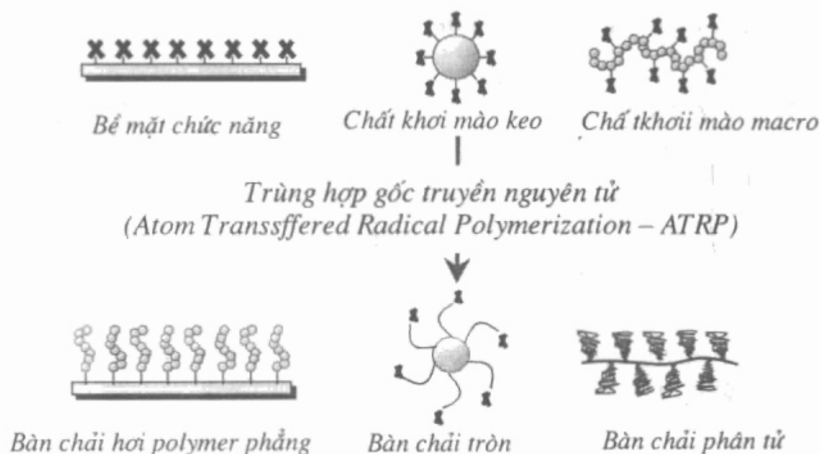
Hình 1.4. Công nghệ tự lắp ráp phân tử chế tạo SAM

2.4. Công nghệ lắng đọng pha hơi hoa học: Đây là công nghệ chế tạo màng mỏng nano, hạt nano bằng phản ứng hóa học pha hơi. Vật liệu điển hình nhất được chế tạo bằng phương pháp này là cacbon nanotub. Sơ đồ thiết bị và các giai đoạn của phương pháp công nghệ này được trình bầy ở hình 1.5.



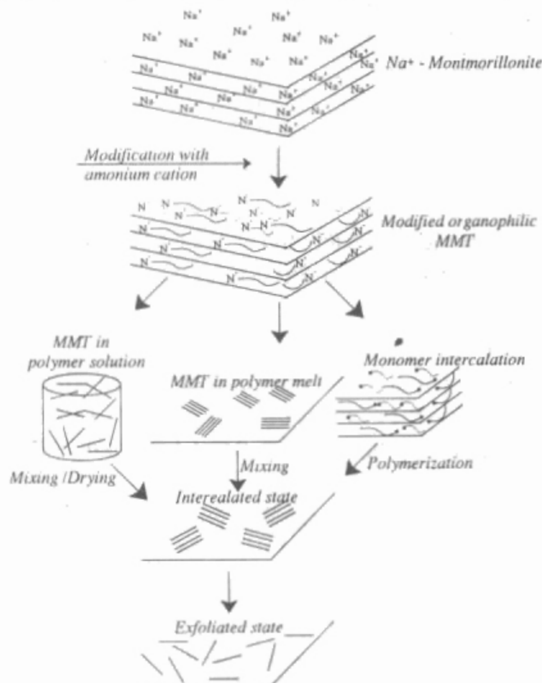
Hình 1.5. Sơ đồ thiết bị và các giai đoạn công nghệ CVD chế tạo mang PPV

2.5.Công nghệ chế tạo polyme cấu trúc nano: Vật liệu polyme cấu trúc nano được chế tạo bằng các phương pháp tiêu biểu như trùng hợp polyme sống (living control radical polymerization), hoặc bằng phản ứng trùng hợp phân tán, phản ứng ghép…Hình 1.6 là sơ đồ tiêu biểu phản ứng trùng hợp polyme cấu trúc nano.



Hình 1.6. Trùng hợp gốcsống truyền nguyên tử (ATRP)

2.6. Công nghệ chế tạo vật liệu lai và nano composit: Công nghệ chế tạo vật liệu lai hỗn tính vô cơ/hữu cơ và vật liệu nano composit, đóng vai trò quan trọng trong công nghệ nano. Công nghệ này như chìa khóa giúp ta mở ra thế giới vật liệu nano. Hình 1.6 dưới đây giới thiệu một trong những công nghệ đó- công nghệ chế tạo vật liệu clay-polyme nano composit.



Hình 1.7. Sơ đồ công nghệ chế tạo Clay/ polyme nanocomposit

3. Vật liệu nguồn nano nằm giữa hóa học và vật lý chất rắn

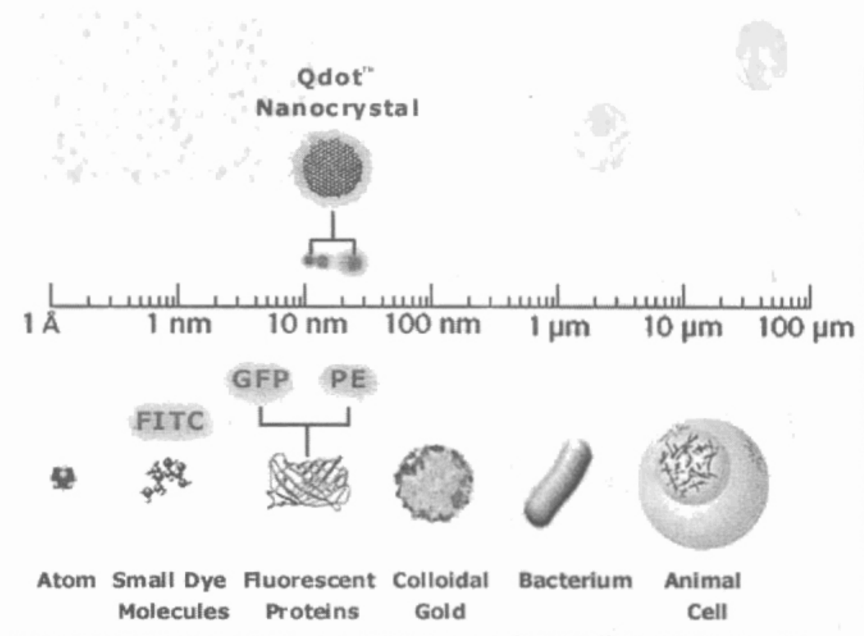
Khi xem xét mối quan tâm hiện nay về công nghệ nano. Có thể phù hợp khi đặt khoa học nano vào nội dung của khoa học cơ bản. Hóa học là việc nghiên cứu các nguyên tử và phân tử, với vật chất có kích thước nói chung nhỏ hơn 1 nanomet, trong khi vật lý vật chất rắn lại đề cập về cơ bản đến mạng vô hạn (infinite array) các nguyên tử hoặc phân tử có kích thước lớn hơn 100 nm. Một khoảng trống đáng kể tồn tại giữa các phạm vi này, bao gồm các hạt từ 1-100 nm hay khoảng 10 - 10^{-6} nguyên tử hoặc phân tử trên mỗi hạt, như hình 1.7, đó là hóa học nano.

Nguyên tử/ **Phân tử**	**Hạt kích cỡ nano**		**Chất rắn**	
1	**125**	**70.000**	**6×10^6**	**∞N^0nguyên tử**
	1	**10**	**100**	**∞ đường kính nm**
HÓA HỌC **lượng tố**	**HHnano**		Vật lý **chất rắn**	

Hình 1.7. Mối quan hệ về kích thước của hóa học, hạt nano và vật lý chất rắn

Trong phạm vi kích thước nano này không có hóa học lượng tử hay nguyên lý vật lý kinh điển. Vật liệu mà có liên kết hóa học mạnh, sự chuyển vị điện tử hóa trị có thể rất rộng và quy mô của chuyển vị có thể biến đổi cùng với kích thước của hệ thống. Tác động này, kết hợp với sự thay đổi cấu trúc khi thay đổi kích cỡ, có thể làm cho các tính chất vật lý và hóa học khác nhau. Ngày nay người ta đã chứng minh được rằng một loạt tính chất phụ thuộc vào kích thước của các hạt nano này, bao gồm tính chất từ, tính chất quang, điểm sôi, nhiệt dung riêng, và hoạt tính phản ứng bề mặt.

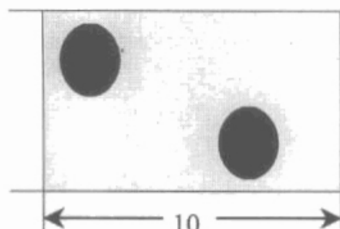
Rõ ràng là lĩnh vực khoa học mới rộng lớn đã được hình thành. Và lĩnh vực mới này về vật liệu chùm/pha nano, nằm giữa phạm vi truyền thống của hóa học và vật lý chất rắn, liên quan đến các ngành khoa học như điện tử học, thiên văn học, toán học và kỹ thuật. Vì vậy việc nghiên cứu liên ngành là cần thiết để đạt được tiến bộ. Tuy nhiên, hướng quan trọng nhất là tổng hợp và chế tạo vật liệu, sau đó mới nghiên cứu tính chất vật lý và tính chất hóa học. Hạt nano đáng quan tâm hầu hết thường được điều chế trong phòng thí nghiệm. Vì vậy việc chế tạo vật liệu đa dạng, với lượng lớn đủ để nghiên cứu và thử nghiện là hoàn toàn cần thiết trước khi lĩnh vực khoa học mới mẻ này có thể được phát triển để phục vụ cho lợi ích của loài người. Hình 1.8 là biểu đồ so sánh kích thước của một số vật thể;



Hình 1.8. Biểu đồ so sánh độ lớn của một số vật thể

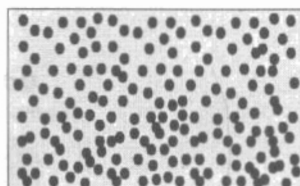
Minh họa này giúp thiết lập quan điểm rằng tinh thể nano, đặc biệt trong phạm vi 1-10 nm (100 - 70.000 nguyên tử) hoạt động như là cầu nối từ phân tử tới các chất rắn hơn. Trong phạm vi kích thước này tính chất vật liệu thay đổi chỉ bởi kích thước. Đối với chất bán dẫn như ZnO, CdS, và Si, bandgap (năng lượng vùng cấm cần để đưa một electron từ vùng hóa trị tới vùng dẫn (conduction band)) thay đổi. Trong một số trường hợp, khi bandgap thay đổi, các màu có thể thay đổi khi kích thước thay đổi trong phạm vi 1-10 nm. Hơn thế nữa, trong phạm vi kích thước này, điểm sôi, nhiệt dung riêng cũng thay đổi. Đối với các vật liệu từ như Fe, Co, Ni, Fe_3O_4 và những vật liệu khác, tính chất từ cũng phụ thuộc vào kích thước.

Hiệu ứng bề mặt có tầm quan trọng đặc biệt đối với hóa học, năng lượng và hình thái học bề mặt cũng phụ thuộc vào kích thước, dẫn tới khả năng phản ứng bề mặt thực chất cao. Thêm vào đó là diện tích bề mặt lớn đối với bột tinh thể nano, nó cũng ảnh hưởng đến tính chất hóa học của chúng. Hình 1.9 cho biết mật độ và diện tích bề mặt phụ thuộc lớn vào độ lớn của hạt. Trong diện tích bề mặt là $5000 \mu m^2$ chỉ có 2 hạt với đường kính $10 \mu m$, nhưng nếu đương kính hạt là $= 100\ nm$ trên bề mặt có tới 200000 hạt.

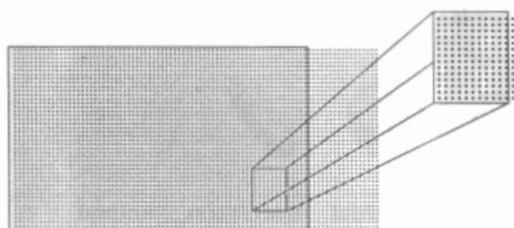


2% thể tích của các hạt có đường kính 10µm

(2 hạt bên trong diện tích 5000µm²)



2% thể tích của các hạt *có đường kính 1µm*



Phóng đại 9 lần

2% thể tích của các hạt có đường kính 10µm= **100** *nm*

(20000 hạt bên trong diện tích 5000µm²)

Hình 1.9. Vi cấu trúc bề mặt của vật liệu composite

4. Phân loại vật liệu nano

Hàng nghìn chất rắn ở nhiệt độ và áp suất thường có thể được chia thành các nhóm như kim loại, gốm, chất bán dẫn, hợp chất và polymer. Những nhóm này còn có thể được chia nhỏ nữa thành vật liệu sinh học, vật liệu xúc tác, lớp phủ, thủy tinh và vật liệu từ và vật liệu điện tử. Tất cả các chất rắn này có tính chất biến thiên rộng, ẩn chứa nhiều tính chất mới khác khi tạo ra dưới dạng hạt nano. Khả năng thực hiện được là vô tận. Nhưng việc tổng hợp vật liệu nano có tính quyết định đến tính nguyên chất, tính đơn phân tán, ligation và các tính chất hóa học khác của vật liệu. Vì vậy ngành hóa học và các nhà hóa học phải đảm nhận vai trò đầu tầu nếu như lĩnh vực mới này trở nên thịnh vượng. Theo thuyết kinh dịch của phương đông, vật chất hình thành từ lưỡng nghi âm dương, âm dương sinh tứ tượng, tứ tượng sinh bát quái, bát quái sinh vạn vật. Điều này có ý nghĩa gì khi ta suy rộng trong công nghệ nano? Nếu ta nghĩ rằng vật liệu lai hỗn tính vô cơ/hữu cơ là cơ sở để tạo ra muôn ngàn

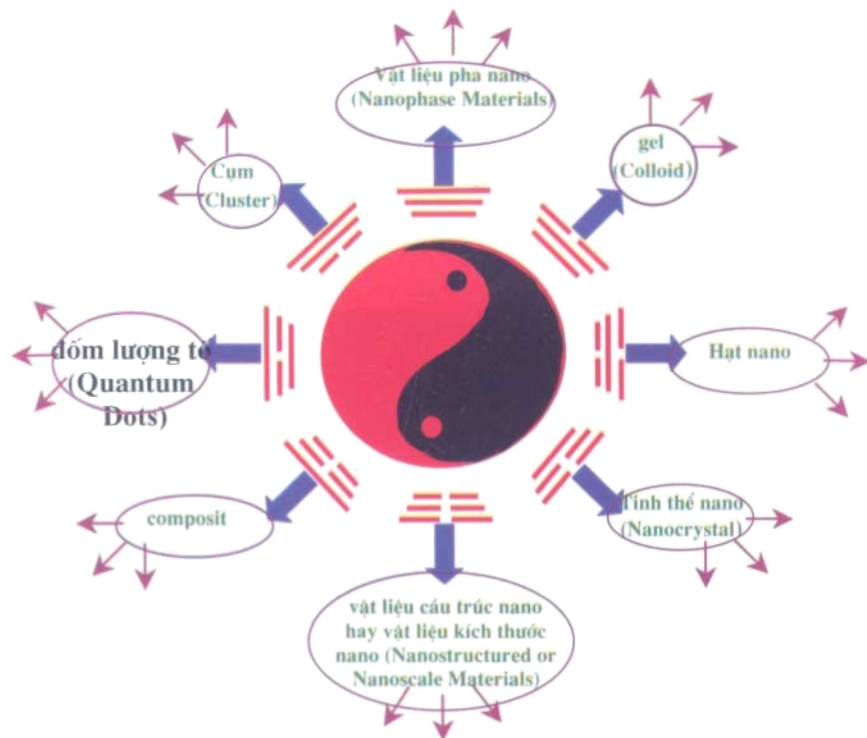
vật liệu mới trong thế giơi nano? Do lĩnh vực về vật liệu cấu trúc nano đã mở ra, nên rất nhiều tên và nhãn hiệu được sử dụng. Điều quan trọng là một số định nghĩa chính xác được trình bày sau đây (Xem hình 1.10).

Cụm (Cluster): Là một tập hợp các đơn vị (nguyên tử hoặc phân tử) lên tới khoảng 50 đơn vị. Hợp chất cụm là các moiety như vậy được bao quanh bởi vỏ phối tử mà cho phép cô lập các loại phân tử.

Chất keo (Colloid): là pha lỏng ổn định chứa các hạt trong phạm vi 1-1000 nm. Hạt keo (micell) là một trong các hạt kích thước 1-1000 nm như vậy.

Hạt nano (Nanoparticle): là hạt rắn trong phạm vi 1-1000 nm có thể là không tinh thể, là khối kết tụ của các vi tinh thể hoặc vi đơn tinh thể .

Tinh thể nano (Nanocrystal): là hạt rắn nghĩa là đơn tinh thể có kích cỡ nanomet.



Hình 1.10. Phân loại vật liệu nano

Vật liệu cấu trúc nano hay vật liệu kích thước nano (Nanostructurea or Nanoscale Materials): là bất cứ vật liệu rắn nào mà có kích thước nanomet; ba chiều → hạt, hai chiều → màng mỏng, một chiều → dây mỏng.

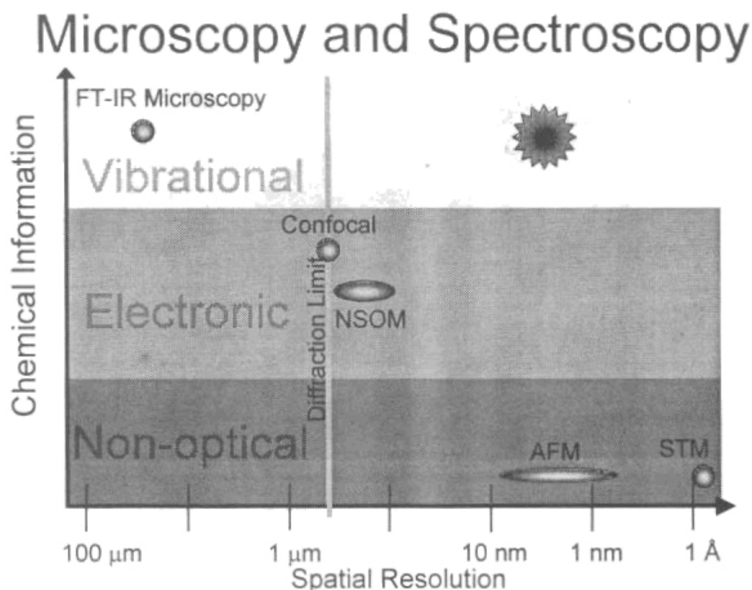
Vật liệu pha nano (Nanophase Materials): tương tự như vật liệu cấu trúc nano.

Đốm lượng tử (Quantum Dots): là hạt có hiệu ứng lượng tử có kích thước nano ít nhất là một chiều.

Nanocomposite*: Vật liệu* lai hỗn tính vô cơ/ hữu vơ.

5. Những phương pháp nghiên cứu cấu trúc vật liệu nano

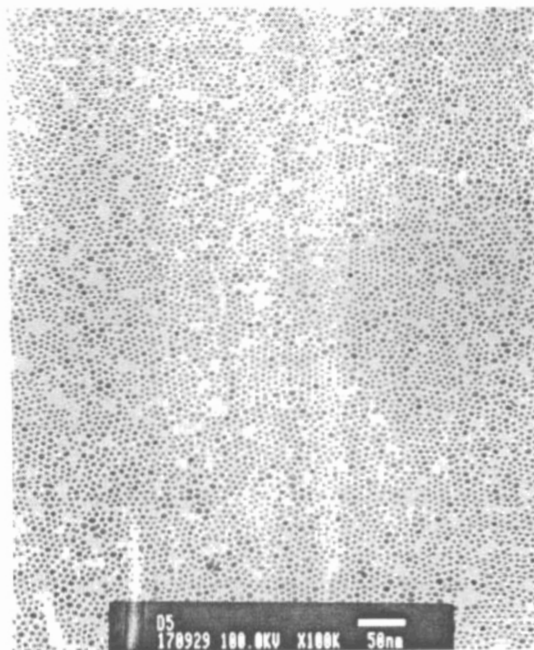
Ngày nay thực tế đã có thể quan sát được nguyên tử, một sự phát triển mà thậm chí khó có thể tưởng tượng được chỉ mấy năm trước đây. Trên thực tế có rất nhiều các phương pháp kỹ thuật được phát triển mà có thể làm kinh ngạc thậm chí cả các nhà khoa học làm việc trong lĩnh vực nghiên cứu này. Một số trong số các phát triển đó được mô tả ngắn gọn dưới đây.



Hình 1.11. Khả năng nghiên cứu cấu trúc nano của các thiết bi khoa hoc.

Kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao – High-resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM): Một chùm electron điện áp cao xuyên qua một mẫu vật rất mỏng, và diện tích mẫu mà không cho

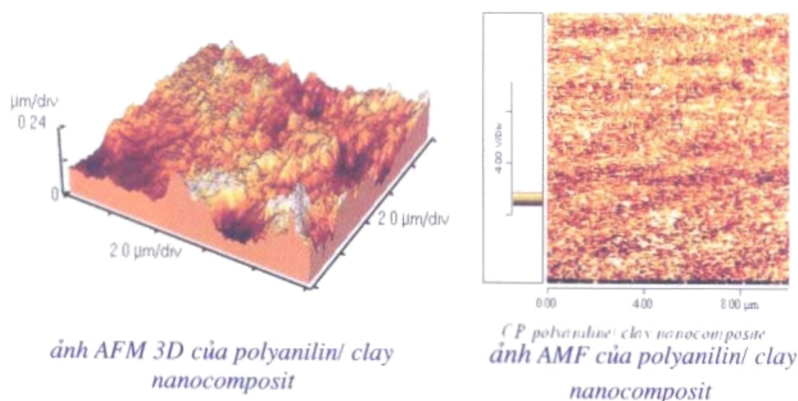
electron đi qua cho phép ảnh được hiện lên. Nhờ vào các tiến bộ về điện tử học, máy tính, phương pháp kỹ thuật điều chế mẫu, các thiết bị điện áp cao hiện đại có độ phân giải phạm vi 0,1 nm. Vì vậy có thể hiện ảnh các nguyên tử nặng trong một số trường hợp, và kích thước và hình dáng của hạt nano có thể dễ dàng chụp được. Việc điều chế mẫu là quan trọng, và thường cần phải đặt huyền phù hạt loãng lên trên lưới đồng phủ carbon. Một phương pháp kỹ thuật hữu ích khác là gắn hạt vào polymer hữu cơ rắn, cắt ra thành những phần rất mỏng, và chiếu chùm electron xuyên qua phần đã cắt.Hình 1.12. Là ảnh TEM nano bac do phòng thí nghiệm nano viện Hóa học Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam chế tạo.



Hình 1.12. Ảnh TEM của nano bạc chế tạo bằng phương pháp hạt nano micell

Kính hiển vi dò quét- Scanning Probe Microscopy (SPM), còn được gọi là kính hiển vi tunnel quét- Scanning Tunneling Microscopy (STM) và kính hiển vi lực nguyên tử – Atomic Force Microscopy (AFM)): Việc tìm ra phương pháp SPM vào những năm 1980. Là việc kéo đầu dò giống hình kim nhọn ngang qua mẫu vật rất gần với bề mặt mẫu vật. Đối với các mẫu vật dẫn dòng tunneling giữa mẫu vật và mũi dò có thể được kiểm soát và giữ không đổi. Khi đầu dò tiến đến gần phần được nâng cao

lên của mẫu vật, đầu dò chuyển động lên và đi qua, và bằng cách quét (raster) phía trên phần diện tích của mẫu vật, bản đồ bề mặt có thể được tạo thành. Bằng việc điều chế mẫu vật đúng cách và sử dụng thiết bị chất lượng cao trong môi trường dao động tự do đôi khi có thể vẽ ảnh dưới phân giải nguyên tử. Trên thực tế có thể thực hiện được việc thăm dò cấu trúc điện tử và các nguyên tử đơn bằng Scanning Tunneling Microscopy (STM). Khi mẫu vật là dẫn nano (nanoconducting), kiểu lực nguyên tử (AFM) có thể được sử dụng, tại đó mũi dò về cơ bản là chạm vào bề mặt, và bề mặt có thể được vẽ bản đồ bằng lực tương tác yếu giữa mũi và mẫu vật. Theo cách thức AFM, độ phân giải về thực chất là kém hơn so với độ phân giải của cách tunneling. Người ta vẫn tiếp tục phát triển trong lĩnh vực này, và vẽ bản đồ từ là có thể làm được. Hình 1.13; Là ảnh AFM của polyme/ clay nano composit chế tạo tại phòng thí nghiệm nano, viện Hóa Học, Viện Khoa Học và Công nghệ Việt Nam.



ảnh AFM 3D của polyanilin/ clay nanocomposit

ảnh AMF của polyanilin/ clay nanocomposit

Hình 1.13. Anh AFM của polyanilin/clay nano composit

Nhiễu xạ tia X rắn – Powder X-ray Diffraction (XRD): Mặc dù XRD là rất hữu dụng đối với bột tinh thể trong nhiều thập kỷ, nhưng những tiến bộ hiện đại về điện tử, máy tính và nguồn tia X đã cho phép nó trở thành công cụ không thể thiếu cho việc xác định các pha tinh thể nano cũng như là kích thước tinh thể và sức căng tinh thể. Những hướng khác bao gồm tán xạ tia X góc nhỏ để xác định kích thước hạt trong kích thước nano, micro và macro trong bột nén.

Đo nhiệt vi sai – Differential Scanning Calorimetry (DSC): Vật liệu cấu trúc nano đốt nóng có thể làm cho tinh thể phát triển tạo hỗn hống (toả nhiệt), nóng chảy (thu nhiệt), hoặc pha tinh thể thay đổi (toả hoặc thu nhiệt). Khi các hạt nano được thắt lại (ligate), ví dụ như lớp phủ thiol

trên vàng, các phản ứng hóa học và chuyển dịch phối tử có thể xảy ra, đó có thể là toả nhiệt hoặc thu nhiệt. Bằng việc sử dụng DSC, các biến đổi này có thể được kiểm soát và phạm vi của toả nhiệt hoặc thu nhiệt được xác định, điều này có thể rất hữu ích trong mô tả tính chất.

Phép đo từ kế giao thoa lượng tử siêu dẫn - Superconducting Quantum Interference Magnetometry (SQUID): Đối với vật liệu nano từ, SQUID rất nhạy. Có thể mang lại thông tin trên nhiệt độ chặn (blocking temperatura), nhiệt độ Néel, độ kháng từ, độ từ hóa bão hòa, hiện tượng sắt từ và hiện tượng siêu thuận từ. Thiết bị được làm mát bằng heli lỏng, và mẫu có thể được nghiên cứu tại nhiệt độ gần heli lỏng hoặc cho đến trên nhiệt độ phòng.

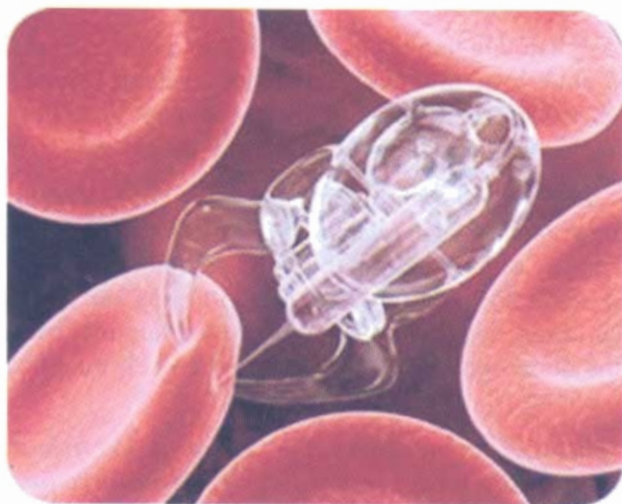
Phép đo phổ khối lượng cộng hưởng xyclotron ion biến đổi Fourier phân giải laser Laser Desorption Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance - Mass Spetrometry (LD-FTICR-MS): Phạm vi của phép đo phổ khối biến đổi nhanh chóng cùng với sự phát triển của nhiều phương pháp ion hóa mẫu vật mới, điện tử học tốt hơn và xử lý dữ liệu. Sự ion hóa chùm điện (electrospray) ngày nay cho phép các "phân tử" khối rất cao được phân tích. Thêm vào đó laser kết hợp với cộng hưởng xyclotron ion cho phép thăm dò kết cấu bề mặt và cấu trúc của các loại hấp phụ bề mặt.

Phép đo diện tích bề mặt hấp phụ khí Brunauer- Emmett-Teller và phân tích cấu trúc lỗ Brunauer-Emmett-Teller Gas Adsorption Surface Area Measuarement and Structure- Analysis(phương pháp BET): Một phương pháp kỹ thuật khác được nhiều người biết đến trong nhiều thập kỳ là việc xác định diện tích bề mặt bột bằng hấp phụ khí nitrogen tạo nhiệt độ gần nitơ lỏng. Sự hấp phụ vật lý của đơn lớp N_2 cho phép tính toán diện tích bề mặt bằng cách dùng áp suất chống lại hấp thu khí. Trong những năm gần đây nhiều tiến bộ vượt bậc cho phép không chỉ xác định điện thế bề mặt được nhanh chóng mà còn cả kích cỡ phân bố lỗ, thể tích lỗ, và nói chung khả năng mô tả triệt để hơn hình thái học và thậm chí cả kích thước fractal..

6. Ứng dụng của vật liệu nano

Vậy, "các vật nano" mà sẽ thay đổi cuộc sống của chúng ta là gì? Để bắt đầu khám phá tiềm năng của chúng, bằng cách ta hãy liệt kê các lĩnh vực có liên quan mà công nghệ nano hứa hẹn có nhiều ảnh hưởng.

Dược học,thuốc chữa bệnh: Có khả năng chế tạo các phân tử sinh học mà chuyển "dược phẩm trong tế bào, điều này có thể giải phóng các hạt nano hoặc hóa chất chống ung thư đáp lại tín hiệu nguy hiểm từ tế bào bệnh".



Hình 1.14. Ảnh mô hình chữa bệnh của vi cơ nano

Gắn (tagging) DNA và chip DNA: Xét nghiệm kim loại xác định DNA có thể thực hiện được bằng lớp phủ hạt nano vàng với chuỗi sợi DNA. Khi các hạt này được ghép vào DNA sẽ xảy ra liên kết (sự lai tạo). Quá trình này làm cho các hạt keo vàng kết tụ lại, và kết quả là diễn ra sự thay đổi màu.

Những lần vi xét nghiệm để dò tìm và giúp nhận dạng các mẫu DNA được thực hiện bằng cách tạo ra các thiết bị khác tới 100.000 các dãy DNA đã biết. Khi các dãy DNA chưa biết mà gắn với bất kỳ mảng chip DNA nào sẽ xảy ra liên kết (sự lai tạo) và dãy chưa biết được nhận dạng bằng vị trí của nó trên mảng.

Lưu trữ thông tin: Các hạt màu siêu mịn thường tạo ra chất lượng mực cao hơn về màu sắc, độ bao phủ, tính bền màu. Cũng như vậy, "những bút nano" (các mũi kính hiển vi lực nguyên tử) có thể viết các bức thư có kích cỡ nhỏ 5 nm.

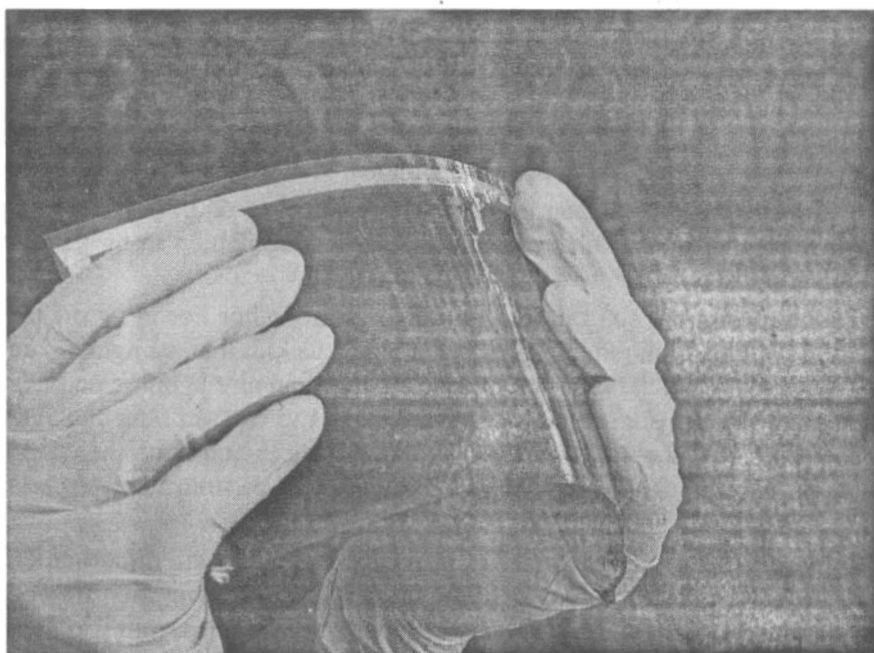
Trên thực tế, các hạt nano đã được ứng dụng trong audio, băng video và đĩa hiện đại, chúng phụ thuộc vào tính chất quang và từ của các hạt mịn. Các tiến bộ không ngừng sẽ được tạo ra bằng kích thước ngày càng nhỏ hơn và bằng cách điều chỉnh độ kháng từ và hấp thụ quang học, vì vậy có thể chế tạo được nhiều môi trường hữu cơ lưu trữ dày đặc hơn.

Làm lạnh: ở kích thước nhỏ, người ta đã chứng minh được rằng; lợi ích entropy có thể nhận được nhờ sự đảo chiều của từ tính các hạt mang từ. Thực vậy, khi áp đặt một từ trường, entropy của các hạt mang từ thay đổi, và nếu điều kiện đoạn nhiệt được duy trì,việc áp đặt một từ trường sẽ làm cho nhiệt độ thay đổi. ΔT này là một hiệu ứng từ nhiệt (magnetocaloric), và cường độ của hiệu ứng này phụ thuộc vào độ lớn

của moment từ, nhiệt dung và phụ thuộc vào nhiệt độ của độ từ hóa. Nếu các hạt nano có moment từ lớn và độ kháng từ thích hợp thì hiệu ứng từ nhiệt có thể cho phép làm lạnh ở quy mô thực tế.

Triển vọng về tủ lạnh hạt nano từ mà không cần đến các chất lỏng làm lạnh (Freon, HFC...) đã cuốn hút rất nhiều nhà nghiên cứu, và nếu thành công sẽ mang lại lợi ích to lớn cho xã hội và môi trường.

Máy tính hóa học/quang học: Các mạng hai chiều hay ba chiều có trật tự của kim loại hoặc hạt nano bán dẫn có các tính chất từ và quang đặc biệt. Các vật liệu này hứa hẹn có nhiều ứng dụng trong công nghiệp điện tử, bao gồm cả máy tính quang học.



Hình 1.15. Pin mặt trời nano Hữu cơ

Gốm và chất cách điện cải tiến: Việc nén các hạt gốm kích thước nano tạo ra các vật rắn mềm dẻo hơn, dường như là do vô số ranh giới hạt tồn tại. Sau khi phát triển thêm các phương pháp nén, các vật liệu không xốp, độ đặc cao sẽ được điều chế. Những vật liệu mới này có thể được sử dụng như là chất thay thế cho kim loại trong rất nhiều ứng dụng.

Kim loại cứng hơn: Kim loại hạt nano khi nén vào trong vật rắn sẽ có độ cứng bề mặt đáng chú ý, đôi khi độ cứng này cao hơn 5 lần so với độ cứng của kim loại vi tinh thể thông thường.

Tiền chất lớp màng: Tương tự như ứng dụng của chúng trong mực, dung dịch keo kim loại nanoquoes đã chứng minh là hữu ích như các tiền

chất đối để chế tạo thành lớp màng kim loại mỏng được sử dụng như sơn phun. Đặc biệt là việc mạ vàng đồ dùng bằng bạc đã được thực hiện bằng chất keo vàng - axetone.

Hóa học bảo vệ môi trường

Pin mặt trời: Hạt nano chất bán dẫn, có các bandgap kích thước điều chỉnh được, có tiềm năng đối với pin mặt trời hiệu suất cao hơn (photovoltaic) (sản xuất điện) và tách nước (sản xuất hydro).

Lọc nước: Các bột mịn kim loại phản ứng (Fe, Zn) có khả năng phản ứng cao đối với chlorocarbon trong môi trường nước. Các kết quả này dẫn đến việc thực hiện thành công màng chắn bột-cát kim loại xốp cho làm sạch nước ngầm.

Chất hấp phụ phânly: Các oxide kim loại hạt nano có độ hoạt động bề mặt chọn lọc cao và diện tích bề mặt lớn. Do sự hấp phụ hóa học phân ly thường xảy ra, nên những vật liệu mới này đã được gắn cho cái tên "chất hấp phụ phân ly" và được sử dụng trong chiến tranh chống hóa học/sinh học, trong lọc khí, và để thiêu hủy chất độc.

Chất xúc tác: Các phản ứng xúc tác thành công đã được triển khai trên 6 thập kỷ qua. Hình thành nhiều ngành công nghiệp trọng yếu đã đóng góp vào nền kinh tế ít nhất là 20 % GDP.

Tầm quan trọng của vật liệu cấu trúc nano trong hóa học là sự xúc tác không đồng nhất phụ thuộc vào các hạt nano của kim loại, và nghiên cứu về tác động của kích thước hạt (phần trăm phân tán như là thước đo phần chiết của các nguyên tử kim loại trên bề mặt và vì vậy sẵn sàng cho chất phản ứng vào (incoming reactants)) và hình dạng (bề mặt tinh thể, cạnh, góc, độ hụt dẫn tới độ phản ứng bề mặt tăng lên) đã từng và tiếp tục là lĩnh vực đầy lôi cuốn.

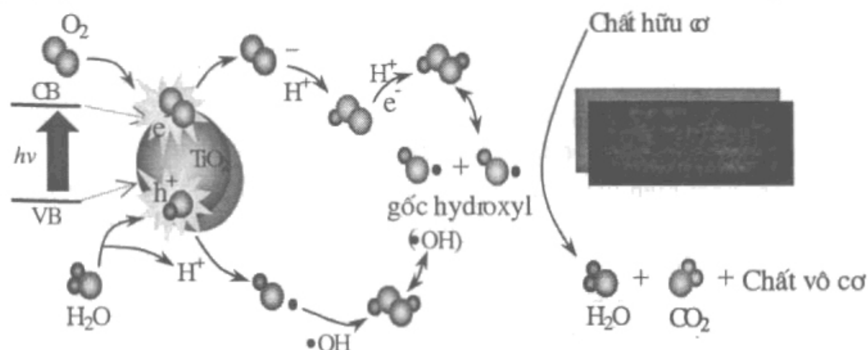
Sensors: Khối kết tụ xốp của hạt nano bán dẫn có thể được nghiên cứu bằng nén tải trọng thấp. Những vật liệu này giữ vững diện tích bề mặt lớn của chúng, và khi hấp phụ các loại khí khác nhau, tính dẫn điện của chúng thay đổi. Do nhiều khí được phát hiện ra (ví dụ như sulfur dioxide) được hấp thụ trên mỗi đơn vị khối lượng so sánh với bột nén thông thường, sự thay đổi điện xảy ra nhiều lần hơn, vì vậy việc sử dụng các hạt nano tạo ra ưu điểm đáng kể trong công nghệ cảm biến.

Điện cực cấu trúc nano: Các vi tinh thể (crystallite) kim loại kích thước nano có thể lớn lên bằng kết tủa điện phân nhanh nhờ vào tốc độ tạo nhân cao và vì vậy giảm sự lớn lên của vi tinh thể (hạt). Kim loại từ, như sắt, sau đó có thể tạo nên chất rắn từ đậm đặc có tính chất từ mềm (độ kháng từ thấp và độ từ hóa bão hòa cao). Các vật liệu này rất hữu ích cho máy biến thế.

Cấu trúc nano và nanocomposite: Có một số tác động kỳ diệu sinh ra khi bột nano được cho vào chất nền polymer. Bột nano có thể dưới dạng

hạt mịn, cấu trúc giống hình kim hoặc platelet. Tác động này được tăng cường thêm độ bền của hỗn hợp rất nhiều. Các vật liệu nhẹ hơn, bền hơn, lớp phủ chống mòn, vật thay thế cho các chi tiết vật thể, chất dẻo chịu lửa, vật thay thế cho kim loại, và có thể hình dung ra nhiều loại hơn nữa.

Sơn tự lau sạch và có màu đẹp: Người ta đã chứng minh rằng khi sơn được thêm chất phụ gia bằng các hạt nano hấp thụ ánh sáng, ví dụ như TiO_2, sơn sẽ tự lau sạch. Cơ chế khiến điều này xảy ra liên quan đến oxy hóa quang chất gây bẩn bằng TiO_2 trong nước đã nói tới ở trên. Vật liệu hữu cơ béo mà bám chặt trên sơn có thể bị oxy hóa bằng cặp lỗ- điện tử (eletron-hole pair) tạo thành khi các hạt nano TiO_2 hấp thụ ánh sáng mặt trời. Vì vậy, vật liệu hữu cơ bị loại bỏ khỏi lớp màng sơn. Có lẽ điều này sẽ gây ngạc nhiên là sơn tự nó thì không bị ăn mòn bởi cặp oxy hóa/khử mạnh này, và có thể những sơn như vậy thì thường không tồn tại lâu như những loại sơn mà không được thêm chất phụ gia là hạt nano TiO_2. Hình 1-16: là cơ chế quá trình quang hóa xúc tác làm sạch môi trường.



Hình 1.16. Sơ đồ nguyên lý phản ứng xúc tác quang hóa của hạt nano TiO_2

Chất lỏng từ thông minh: Chất lỏng sắt (ferrofluid) là dung dịch chất keo chứa các hạt từ nhỏ được làm ổn định bằng phối tử hoạt tính bề mặt. Chúng đã được biết từ những năm 1960 và có tầm quan trọng như đệm kín chân không, bộ giảm xóc nhớt, đệm kín loại trừ chất bẩn (contamination exclusion seals). Cùng với sự tiến bộ, các ứng dụng khác có thể trở nên quan trọng, ví dụ như việc sử dụng chúng như là chất lỏng làm mát, ổ trục (bearing) kích thước nano, dây dẫn nhiệt điều chỉnh bằng từ, và axit từ trong chia tách quặng trong khai mỏ và tách kim loại phế liệu.

Ắc quy bền hơn: Vật liệu cấu trúc nano trong ắc quy ion lithium đã được chứng minh là rất hữu ích. Ví dụ như, các nhà nghiên cứu tại Fuji đã tìm ra bằng cách đặt thiếc tinh thể nano (7-10 nm) vào trong chất nền tạo thủy tinh sinh ra các đảo tinh thể của thiếc bao quanh bằng màng

oxide vô định hình. Tính dẫn điện có thể được duy trì trong điện cực như vậy. Ưu điểm của vật liệu cấu trúc nano như vậy là cấu trúc mở phần nào của thủy tinh giúp điều chỉnh sức căng kết hợp với độ giãn thể tích trong khi chèn vào (insertion) và loại bỏ lithium khỏi thiếc. Hơn nữa, người ta tin rằng bản chất tinh thể nano của thiếc ngăn cản sự tạo thành pha khối của những hợp kim Li-Sn, mà các hợp kim này có hại cho ắc quy.

Vật liệu cấu trúc nano còn có những ưu điểm khác, ví dụ như phản ứng xảy ra nhanh giữa Li_2CO_3 và NiO tạo thành oxide hỗn hợp mong muốn. Dragieva và cộng sự đã điều chế một loạt các ắc quy nikel-kim loại-hydride (Ni-M-H) thông qua điều chế hạt nano nikel bằng khử borohydride trong nước.

Nhìn chung, khả năng điều chế các tinh thể nano kim loại mà có thể được hợp nhất trong các cực điện diện tích bề mặt lớn có các ưu điểm vốn có nhất định, và các tiến bộ hơn nữa nhất định sẽ đạt được.

Nâng cao an ninh quốc gia: Hiện nay và trong tương lai, công nghệ nano đóng vai trò quan trọng trong công nhệ chế tạo trang thiết bị cho quân sự cho công cuộc phòng thủ đất nước. Ngoài ra, việc sử dụng các hạt nano chức năng, diện tích bề mặt lớn, như là chất hấp phụ, phá hủy các tác nhân chiến tranh sinh học và hóa học đã được chứng minh là khá hiệu quả và cho phép đối phó nhanh với một số vấn đề về hậu cần.

Sensors phát hiện vật liệu độc qua đường khí và đường nước cũng có thể thực hiện được thông qua các tính chất hấp thụ có một không hai của tinh thể nano hợp nhất. Ngoài ra, ở đây còn xuất hiện rất nhiều lĩnh vực mà ở đó an ninh quốc gia có thể được cải thiện nhờ các tiến bộ về công nghệ điện tử, quang học, chất xúc tác và chất hấp thụ.

7. Kết luận

Kỹ thuật về công nghệ nano (NT) cũng giống với kỹ thuật phôi thai về công nghệ máy tính/ tin học những năm 1950, tức là không ai hình dung được công nghệ về máy tính/ tin học ra đời lúc đó sẽ trở thành công nghệ hạt nhân của xã hội tin học hóa ngày nay. Với sự phát triển của khoa học nano, chỉ sau 10 năm với tốc độ nhanh hơn, các sản phẩm ứng dụng thực tiễn của NT trong các lĩnh vực y dược, mỹ phẩm, công nghiệp hóa học, các công trình siêu chính xác... sẽ được áp dụng. Theo dự đoán của World Technology Evaluation Center thì sẽ không có ngành công nghệ nào không ứng dụng nó.

Phần II

CÔNG NGHỆ HÓA HỌC NANO NỀN

Chương 1

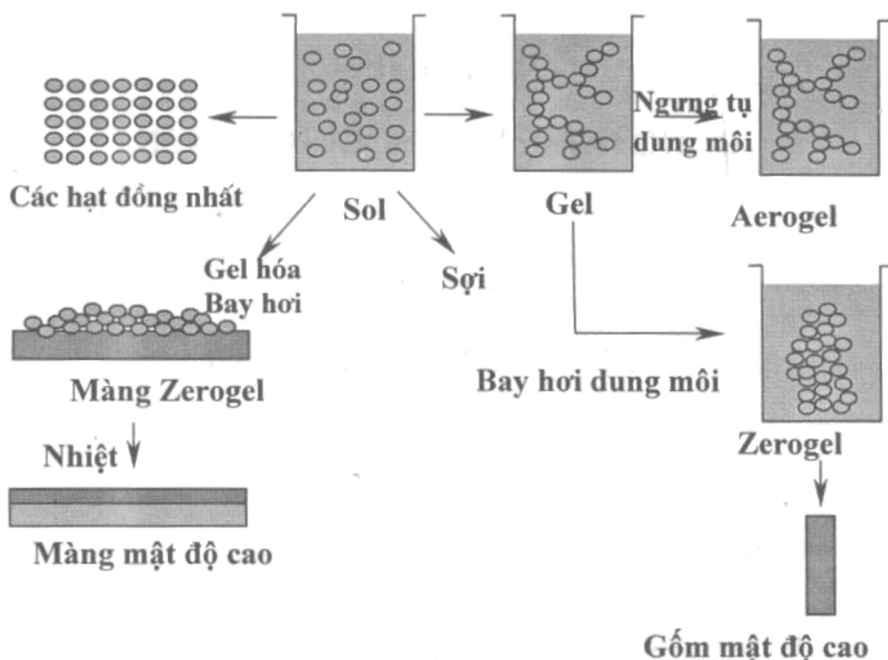
CÔNG NGHỆ NANO SOL – GEL

I. Phương pháp Sol-gel

Vật liệu composit lai hỗn tính hữu cơ - vô cơ được đánh giá là thành tích đáng kể nhất được chế tạo nhờ phương pháp Sol-gel. Sol là gì? Sol chính là trạng thái tồn tại ổn định của các hạt rắn tướng colloide bên trong chất lỏng, và để cho các hạt rắn tồn tại ở trạng thái ổn định kích thước của các hạt phải đủ nhỏ để lực cần cho phân tán phải lớn hơn trọng lực. Colloide là gì? nó có nghĩa là các hạt thấy được mà không thể đi qua màng bán thấm, trên thực tế có kích thước trong phạm vi từ 2mm đến 0,2 μm và trong mỗi hạt có tồn tại khoảng từ 10^3 đến 10^9 phân tử. Mặt khác, Gel là gì? đó là chất rắn rỗ xốp có cấu tạo mạng liên kết ba chiều bên trong môi trường phân tán chất lỏng, và gel hình thành từ các hạt keo (colloide) gọi là colloide gel còn trong trường hợp được tạo thành từ những đơn vị hóa học nhỏ hơn các hạt colloide thị gọi là gel cao phân tử. Gel, hơn nữa, vì có tồn tại chất lỏng bên trong cấu tạo mạng chất rắn nên hai tướng ở trong trạng thái cân bằng nhiệt động và lúc này chất lỏng không có được tính lưu động của mình.

Đại bộ phận chất lỏng trong gel là nước nên trong trường hợp tướng dung dịch nước chiếm nhiều phần nhất thì gọi là Hydgel hay Aquagel và trong trường hợp tướng lỏng là alcohol thì gọi là alcohol gel. Trong trường hợp đã loại phần lớn chất lỏng, gọi là gel khô và tùy theo phương pháp sấy khô người ta chia thành xerogel và aerogel.

Công đoạn Sol-gel như ở hình 1.1 là quá trình chế tạo vật liệu vô cơ bằng cách hình thành các hạt keo (sol) ổn định từ chất dạng hạt đã chọn và thông qua việc gel hóa sol này biến tướng lỏng thành tổ chức mạng ba chiều (gel).

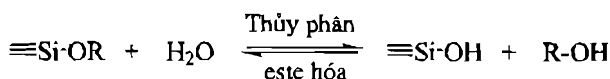


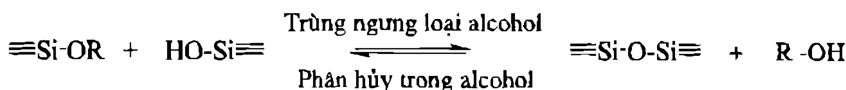
Hình1. 1. Sơ đồ công đoạn Sol - Gel

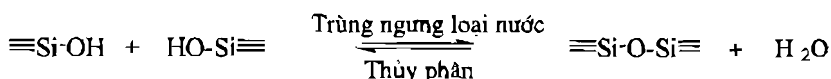
Chất dạng hạt không chỉ là alkoxide kim loại đa dạng như TMOS (tetrametoxysilan) và TEOS (tetraethoxysilan). vv lĩnh vực sử dụng đang mở rộng đến cả Nitride hay Sulphate mà gần đây đang được dùng nhiều trong chế tạo vật liệu composit hỗn tĩnh hữu cơ - vô cơ. Do đó, công đoạn Sol-gel có thể hiểu là quá trình colloide tổng hợp ceramic bằng giai đoạn trung gian là trạng thái sol và gel, và làm ngưng tụ các hạt keo thu được có khả năng thu được vật liệu có trạng thái mong muốn như khối đặc, màng phôi, sợi và bột có độ lớn đồng nhất...

Phản ứng điển hình của phương pháp Sol-gel này có các phản ứng thủy phân và trùng ngưng (alcohol, nước). Phản ứng thủy phân nói chung sẽ xảy ra khi thêm nước vào, là quá trình thế các gốc alcokxy (RO) kết hợp với kim loại (M, Si, Ti, Zr, Sn, In, Al, Mg...) bằng gốc Hydroxyl (OH), phản ứng trùng ngưng là quá trình các liên kết M – OH biến thành M– O – M và tạo ra các sản phẩm phụ là nước và alcohol.

Nếu số liên kết M– O – M tăng lên thì các phân tử riêng rẽ tạo thêm chân dính kết bên trong sol hay đông kết với nhau tạo thành gel có cấu tạo mạng. Trong điều kiện bình thường, trước khi thủy phân kết thúc hoàn toàn phản ứng trùng ngưng bắt đầu và vì là phản ứng thuận nghịch nên phản ứng ester hóa và phản ứng giải trùng ngưng xảy ra.







Nơi mà công đoạn Sol-gel được sử dụng nhiều nhất chủ yếu giới hạn ở lĩnh vực che phủ. Thí dụ, nó đang được ứng dụng trong việc đưa vào vật liệu từ những tính năng chống chói mắt, chống ngưng đọng hơi, không phản xạ, hấp thụ quang/tia tử ngoại, tính dẫn điện hay chịu khí hậu cho đến chống mài mòn, cào xước và chống lão hóa vật liệu... Việc ứng dụng thương mại của phương pháp Sol-gel cho dù có những thành công thực nghiệm trong các lĩnh vực sợi gốm hay sứ (fine ceramic) hãy còn rất hạn chế. Tuy nhiên, gần đây khả năng ứng dụng làm chất siêu dẫn điện ở nhiệt độ cao và xúc tác trong việc sử dụng Sol-gel hữu cơ - vô cơ đưa thuốc màu thay đổi theo ánh sáng và chất mầu laser vào trong gốm để nâng cao tính ổn định nhiệt và trong việc tổng hợp cấu tạo mesoforous từ chất hoạt động bề mặt có cấu tạo micel làm cho tiềm năng của phương pháp này tăng lên nhiều.

I.1. Hạt Sol

I.1.1. Các hạt sơ cấp

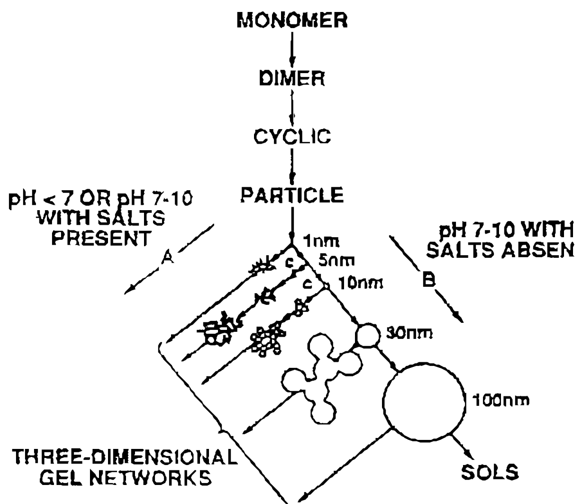
Sol là các hạt chất rắn của tướng keo trong chất lỏng tồn tại ở trạng thái ổn định có đường kính 1-5 nm. Như Iler đã giải thích, tính chất của các hạt này phụ thuộc vào kích cỡ của chúng cũng như là nhiệt độ và độ pH của dung dịch. Tính tan S của một hạt tương quan với bán kính r của nó, như cho bởi phương trình Ostwald-Freundlich:

$$S = S_0 \exp\left(\frac{2\gamma_{SL} V_m}{R_g T r}\right) \quad (1)$$

trong đó S_0 là tính tan của bản phẳng (flat plate), γ_{SL} là năng lượng mặt phân cách rắn-lỏng, Vm là thể tích mol của pha rắn, Rg là hằng số chất khí lý tưởng, và T là nhiệt độ. Ảnh hưởng của kích thước lên tính tan là quan trọng nhất đối với các hạt có đường kính < 5 nm; các hạt nhỏ hơn ở phạm vi kích thước này sẽ có xu hướng hòa tan và tái kết tụ thành các hạt lớn hơn. Quá trình này của phát triển hạt, được biết đến như là

Ostwald ripening, sẽ làm tăng đường kính trung bình của hạt silica tới 5-10 nm tại độ pH > 7, trong khi đó ở độ pH thấp việc phát triển là không đáng kể đối với các hạt lớn hơn từ 2- 4 nm. Kích cỡ hạt thu được tăng lên cùng với nhiệt độ và áp suất do cả hai yếu tố này đều làm tăng tính tan của silica. Bởi phản ứng ngưng tụ là tỏa nhiệt nên mỗi nguyên tử Si đều cố gắng tự bao bọc quanh nó bằng 4 liên kết siloxane (nghĩa là ≡ Si–O– Si ≡). Đối với các hạt nhỏ hơn 5 nm, có hơn 50 % số nguyên tử Si ở trên bề mặt, vì vậy chúng phải có một hoặc nhiều hơn các liên kết silanol (nghĩa là ≡Si–OH); tuy nhiên, bên trong lòng các hạt keo có thể là SiO_2 đặc.

Sol của oxide chứa nước có thể tạo ra theo nhiều cách, như được minh họa trong hình 1.2: các polymer có thể dưới dạng dung dịch hoặc cô đặc lại thành gel polymer; các polymer có thể cô đặc lại thành các hạt mà vẫn còn huyền phù ổn định, hoặc kết tụ thành các hạt gel, hoặc là phát triển lớn đến nỗi chúng lắng xuống trong huyền phù. Trong phần tiếp theo, chúng ta nghiên cứu các yếu tố góp phần vào tính ổn định của các huyền phù keo. Chúng ta sẽ thấy rằng silica có nhiều tính chất dị thường (anomalous), vì vậy lý thuyết giải thích cho hầu hết các hệ keo là không đúng cho vật liệu quan trọng này.



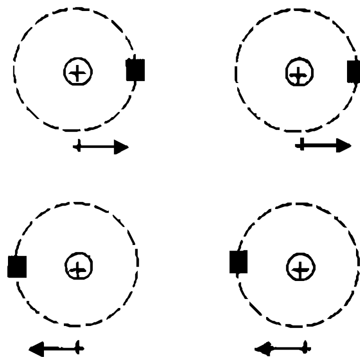
Hình 1.2. Quá trình tạo gel polymer của dung dịch silicat

I.1.2. Tính ổn định của sol

Tính ổn định và sự đông tụ của sol là lĩnh vực được nghiên cứu mạnh mẽ nhất của hóa học chất keo, kết quả là, có rất nhiều bài viết và nghiên

cứu về vấn đề này. Ở đây chúng tôi khái quát ngắn gọn về các vấn đề cơ bản của chủ đề này.

Do các điện tử xoay quanh hạt nhân không tạo thành một lưới (screen) đồng dạng về không gian và thời gian, nên mỗi nguyên tử là một cực dao động ngẫu nhiên. Tác động này tạo nên một lực hút giữa các nguyên tử, được biết đến như là lực Van der Waals hay năng lượng phân tán, lực hút này tỷ lệ với độ phân cực của các nguyên tử và tỷ lệ nghịch lũy thừa 6 với sự chia tách của chúng. Lực Van der Waals xuất phát từ ba loại tương tác: ngẫu cực bền- ngẫu cực bền (lực Keesom), ngẫu cực bền-ngẫu cực cảm ứng (lực Debye), và ngẫu cực tạm thời- ngẫu cực tạm thời (lực London). Lực London sinh ra lực hấp dẫn tầm xa giữa các hạt keo. Khi các nguyên tử ở xa nhau, chuyển động của các điện tử của chúng là không tương quan với nhau, nhưng như trình bày trong hình 1.3, khi lại gần nhau hơn các điện tử sẽ phân bố làm sao để giảm thiểu năng lượng của hệ. Các ngẫu cực tạm thời được tạo thành theo cách này tạo ra một lực hấp dẫn lưới (net attraction), mặc dù mômen ngẫu cực bền lưới bằng 0. Các ngẫu cực này dao động với chu kỳ ~10^{-16} giây; vì vậy nếu các nguyên tử bị chia tách bằng khoảng cách lớn hơn ~ 30 nm thì trước khi sóng điện từ chuyền từ nguyên tử này tới nguyên tử khác sự phân bố điện tử của nguyên tử thứ nhất đã thay đổi. Điều này gọi là sự trễ (retardation) của các lực phân tán, và dẫn đến lực hấp dẫn bị giảm; chỉ có các lực không bị trễ là quan trọng trong chất keo.



Hình.1. 3. Mô hình lực phân tán London của hai nguyên tử

Lực phân tán hấp dẫn gần như là lực phụ gia (additive) nên nó rất quan trọng đối với các hạt có kích thước keo, và lực hấp dẫn có xu hướng gây ra sự keo tụ của chất keo. Lý thuyết về lực phân tán đã được thảo luận triệt để trong chuyên khảo của Mahanty và Ninham. Đối với hai phiến vô hạn (infinite slab) cách nhau một khoảng cách h, điện thế hấp dẫn là:

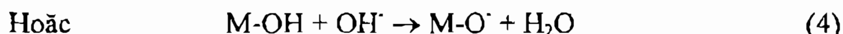
$$VA = - A/12\pi h^2 \quad (2)$$

trong đó A (có độ lớn trong khoảng 10^{-19}-10^{-20}) là một đặc tính vật liệu được gọi là hằng số Hamaker. Chú ý rằng sự phụ thuộc của lực vào khoảng cách đã thay đổi từ $VA \propto - 1/h^6$ đối với các nguyên tử thành $VA \propto - 1/h^2$ đối với các bản (plate). Đối với các hạt cầu lực này bao gồm một hàm logarit mà phân rã chậm hơn so với các bản bị chia tách gần (tức là, có thể so sánh với bán kính của hạt cầu) và nhanh hơn rất nhiều khi bị chia tách xa. Kết quả của việc phụ thuộc vừa phải của V_A vào h là lực hấp dẫn mở rộng vượt khoảng cách nanomet, vì vậy để ngăn chặn sự kết tụ, cần thiết phải dựng nên các lớp chắn có các chiều quanh hạt. Điều này có thể làm được bằng cách tạo ra lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt hoặc bằng cách hấp phụ một lớp hữu cơ dày (gọi là lớp chắn không gian) trên hạt để ngăn chặn các hạt lại gần nhau.

Việc làm ổn định chất keo bằng lực đẩy tĩnh điện đã được mô tả thành công bởi thuyết DLVO (gọi theo tên của những người tạo ra nó: Derjaguin, Landau, Verwey và Overbeek). Lực lưới (net force) giữa các hạt trong huyền phù được công nhận là tổng của các lực hấp dẫn Van der Waals và lực đẩy tĩnh điện được sinh ra bằng điện tích hấp phụ trên các hạt. Lớp chắn lực đẩy phụ thuộc vào hai loại ion mà tạo thành lớp kép: các ion xác định điện tích là các ion điều chỉnh điện tích trên bề mặt của hạt và counterion là ở trong dung dịch xung quanh hạt và hoạt động để chắn điện tích của các ion xác định điện thế. Đối với các oxide chứa nước, các ion xác định điện tích là H^+ và OH^-, các ion này tạo thành điện tích trên hạt bằng cách nhận thêm proton hoặc khử proton các liên kết MOH trên bề mặt của các hạt:



$$M\text{-}OH + H^+ \rightarrow M\text{-}OH_2^+ \quad (3)$$



Hoặc $$M\text{-}OH + OH^- \rightarrow M\text{-}O^- + H_2O \quad (4)$$

Việc dễ dàng nhận thêm hoặc khử bớt proton khỏi oxide (tức là độ axid của gốc MOH) phụ thuộc vào nguyên tử kim loại. Độ pH mà ở đó các hạt trung hòa về điện được gọi là điểm trung hòa điện (point of zero charge - PZC). Tại độ pH > PZC, phương trình 4 chiếm ưu thế, và các hạt tích điện âm, trong khi đó tại độ pH < PZC, phương trình tạo cho các hạt có điện tích dương. Các giá trị của PZC đối với một số loại oxide được trình bày trong Bảng 1.1. Các dữ liệu được lấy từ bảng mở rộng của Park. Độ lớn của điện áp bề mặt ϕ_0 phụ thuộc vào sự lệch độ pH ở PZC và điện thế này hút các ion tích điện trái dấu (counterion) mà hiện diện trong dung dịch.

Bảng 1.1. Điểm trung hòa điện tích (PZC) của các oxide được lựa chọn

Phạm vi tiêu biểu		Các ví dụ	
Loại oxide	PZC	Oxide	PZC
M_2O	11,5 < pH	MgO	12
MO	8,5 < pH < 12,5	FeOOH	6,7
M_2O_3	6,5 < pH < 10,5	Fe_2O_3	8,6
MO_2	0 < pH < 7,5	Al_2O_3	9,0
M_2O_5, MO_3	pH < 0,5	Cr_2O_3	8,4
		SiO_2	2,5
		SnO_2	4,5
		TiO_2	6,0

Oxide kim loại chứa nước là ưa nước (Hydrophilic), điều này có nghĩa là các lớp phân tử nước bị hấp phụ mạnh lên bề mặt của một hạt, bị liên kết bằng các liên kết hydro và lực Van der Waals. Các điện tích trái dấu counterion cũng bị hút mạnh bởi lực Van der Waals cũng như bị hút bởi điện thế tĩnh điện của các ion xác định điện thế. Lực hút tăng lên cùng với độ phân cực của ion, nên nó tăng lên cùng với hóa trị và kích thước, ví dụ như từ Li^+ tới Cs^+ và từ F^- tới I^-. Tuy nhiên, mật độ điện tích cao của các cation nhỏ khiến chúng bị bao bọc bởi một lớp hydrat hóa, nên dạng ngậm nước (hydrated) của một cation nhỏ (ví dụ như Li^+ + H_2O liên hợp) có thể lớn hơn dạng ngậm nước của một ion lớn hơn (ví dụ như Cs^+). Kết quả là, các ion ngậm nước nhỏ trên thực tế sắp xếp ít dày đặc hơn giống với hạt cho nên đối với các ion có hóa trị nhất định thì các ion lớn hơn chắn điện tích bề mặt hiệu quả hơn.

Hình 1.4 minh họa sơ đồ một lớp đôi. Căn cứ vào lý thuyết tiêu chuẩn, điện áp giảm tuyến tính dọc suốt lớp của nước và counterion được liên kết chặt, gọi là lớp Stern. Ngoài mặt Helmholtz (Helmoholtz plane) (tại h = H), trong lớp Gouy, các couterion khuếch tán tự do; trong phạm vi đó thế đẩy tĩnh điện của lớp đôi thay đổi cùng với khoảng cách từ hạt h xấp xỉ bằng:

$$VR \propto e^{-\kappa(h-H)} \quad (h \geq H) \tag{5}$$

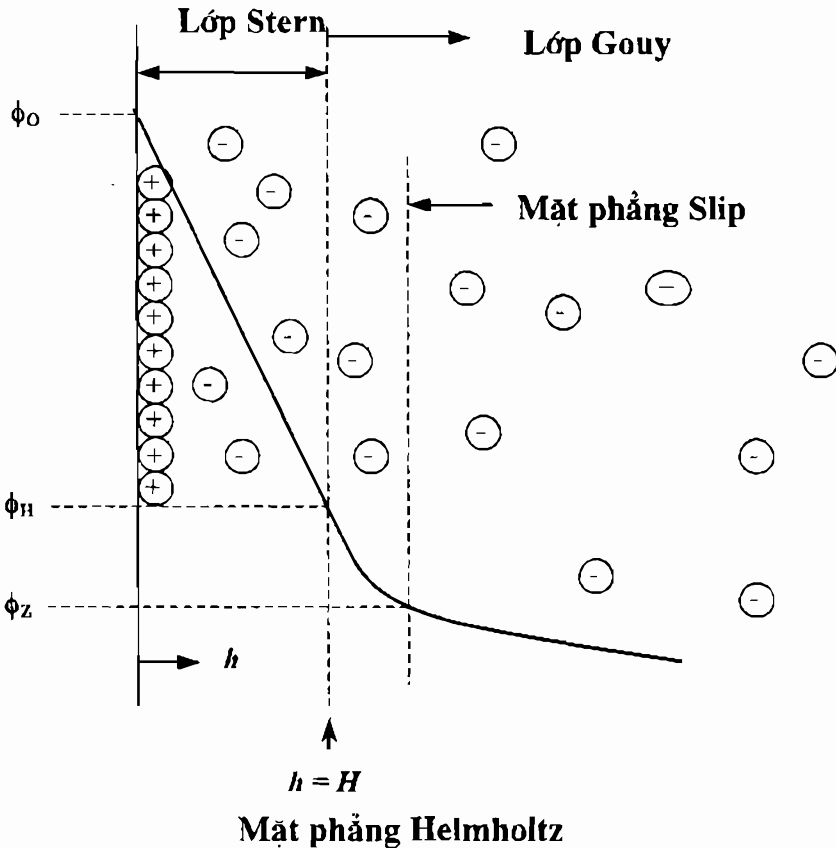
Trong đó 1/κ được gọi là khoảng chắn Debye-Huckel (Debye-Huckel screening length) và κ được cho bởi:

$$\kappa = \sqrt{\frac{F^2 \sum_i c_i z_i^2}{\varepsilon \varepsilon_0 R_g T}} \tag{6}$$

trong đó F là hằng số Faraday, ε_0 là hằng số điện môi trong chân không, ε là hằng số điện môi của dung môi, ci và zi là nồng độ và hóa trị của counterion loại i. Khi khoảng chắn lớn (nghĩa là κ nhỏ) thì thế đẩy mở rộng ra xa hạt; điều này xảy ra khi nồng độ couterion thấp. Khi có các couterion, điện áp giảm nhanh hơn cùng với khoảng cách. Do lực đẩy tỷ lệ với độ dốc điện áp :

$$FR = \frac{dV_R}{dh} \alpha \kappa e^{-\kappa(h-H)} \qquad (7)$$

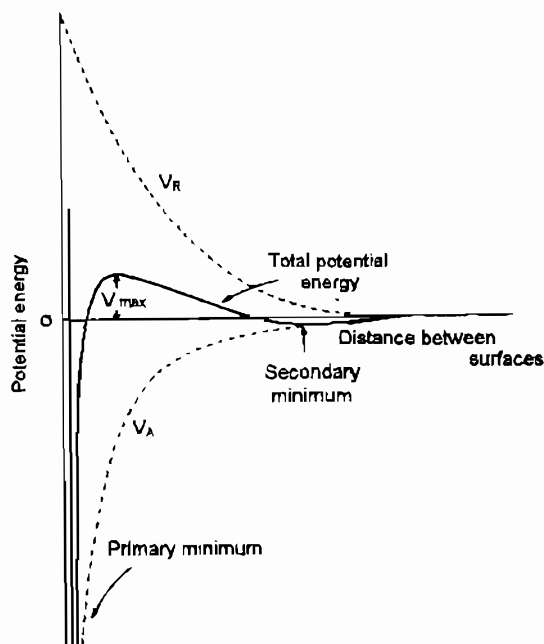
nên lực đẩy tăng lên khi cho thêm một lượng nhỏ chất điện phân (ví dụ như FR tăng lên cùng κ). Tất nhiên là một lượng lớn couterion sẽ phá vỡ lớp đôi (nghĩa là số hạng mũ trong phương trình 7 mất đi), loại bỏ lực đẩy.



Hình 1.4. Sơ đồ cơ chế tích điện bề mặt lớp Stern và lớp Gouy

Khi điện trường được đưa vào chất keo, các hạt tích điện chuyển động về phía điện cực có điện tích trái dấu. Quá trình chuyển động này được gọi là hiện tượng điện di (electrophysis). Khi hạt chuyển động, nó đi dọc theo lớp hấp phụ và một phần của mây counterion, trong khi đó phần xa hơn của lớp đôi bị kéo về phía điện cực trái dấu. Mặt phẳng trượt (slip plane) hay mặt trượt (plane of shear) chia tách khu vực chất lỏng mà chuyển động cùng hạt khỏi khu vực mà chảy tự do. Tốc độ

chuyển động của hạt trong điện trường phụ thuộc vào điện áp tại mặt phẳng trượt, được biết đến là điện áp zeta ϕ_ζ. Nhìn chung, điện áp ζ nhỏ hơn điện áp bề mặt ϕ_o là do hiệu ứng chắn của couterion bên trong mặt phẳng trượt. Như cho thấy trong Hình 1.4, mặt phẳng trượt được cho là có bên trong lớp Gouy (bên ngoài mặt Helmholtz). Độ pH mà tại đó ϕ_ζ bằng không được gọi là điểm đẳng điện (Isoelectric point), điểm này nhìn chung không tương đương với PZC. Độ ổn định của chất keo tương quan chặt chẽ với độ lớn của điện áp ζ; nói chung là độ ổn định cần thế đẩy $\phi_\zeta \geq 30\text{-}50$ mV.

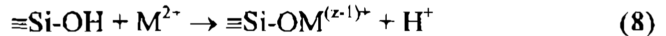


Hình 1.5. Giản đồ thế năng của thuyết DLVO

Hình 1.5 cho thấy hiệu ứng lưới (net effect) khi ứng dụng lực Van der Waals và lực đẩy lớp đôi theo lý thuyết DLVO. Gần hạt, năng lượng điện áp là cực tiểu sinh ra do lực hút Van der Waals. Xa khỏi hạt, năng lượng điện áp là cực đại (lớp chắn lực đẩy) sinh ra do lớp đôi tĩnh điện. Nếu lớp chắn lớn hơn ~10 kT, trong đó k là hằng số Boltzmann thì va chạm sinh ra do chuyển động Brown thông thường sẽ không vượt qua lớp chắn và gây ra kết tụ. Khi nồng độ của counterion tăng lên thì lớp đôi bị nén xuống do cùng một số lượng điện tích cần thiết để cân bằng điện tích bề mặt và bây giờ chúng có mặt ở thể tích nhỏ hơn xung quanh hạt. Do lực đẩy là không thay đổi, trong khi đó lớp chắn lực đẩy giảm xuống nên một cực tiểu thứ cấp (secondary minimum) xuất hiện trong sơ đồ

điện áp, nhưng nó không đủ sâu để liên kết các hạt với nhau. Khi nồng độ counterion tăng hơn nữa thì lực đẩy lớp đôi giảm xuống tới điểm mà điện áp lưới giữa các hạt không còn và chất keo sẽ đông tụ ngay lập tức.

Silica không tuân theo lý thuyết DLVO do chúng dường như được làm ổn định bằng một lớp nước hấp phụ mà lớp này ngăn chặn đông tụ thậm chí tại IEP. Dạng ổn định này là có thể do hằng số Hamaker nhỏ khác thường của silica. Để phá vỡ sự ổn định của sol silica có nước cần làm giảm mức độ hydrat hóa. Allan và Matijevic cho thấy rằng khi cho muối vào sol có thể tạo ra trao đổi ion:



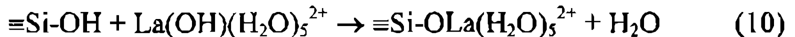
$$\equiv Si\text{-}OH + M^{2+} \rightarrow \equiv Si\text{-}OM^{(z-1)+} + H^+ \quad (8)$$

trong đó Mz^+ là cation không bị thủy phân của điện tích z. Do các gốc silanol là các vị trí hấp phụ đối với nước nên việc khử SiOH bằng trao đổi ion làm giảm lượng hydrat hóa và làm tính ổn định của chất keo kém đi. Tại độ pH thấp, lượng silanol mà bị loại bỏ để làm mất tính ổn định chất keo là như nhau, bất chấp ion được sử dụng để trao đổi ($M = Li^+$, Na^+, K^+, Cs^+, Ca^{2+}, La^{3+}, Al^{3+}). Nếu độ pH đủ cao để cho các ion được thủy phân thì các phản ứng bề mặt khác có thể xảy ra, bao gồm trao đổi các dạng thủy phân



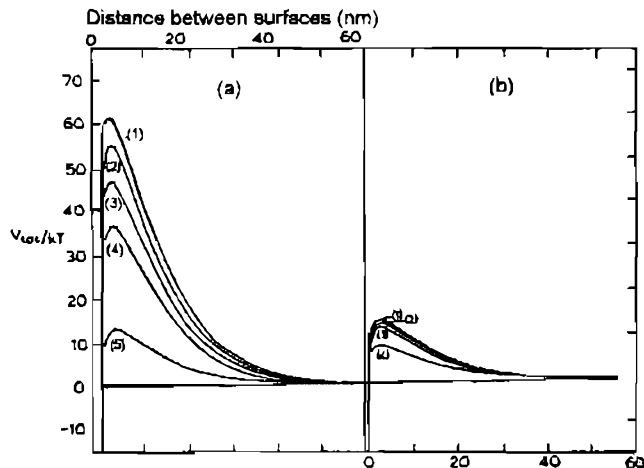
$$\equiv Si\text{-}OH + La(OH)(H_2O)_5^{2+} \rightarrow \equiv Si\text{-}OLa(OH)(H_2O)_4^{+} + H_3O^+ \quad (9)$$

hoặc ngưng tụ giữa các hydroxyl trên bề mặt và cation:



$$\equiv Si\text{-}OH + La(OH)(H_2O)_5^{2+} \rightarrow \equiv Si\text{-}OLa(H_2O)_5^{2+} + H_2O \quad (10)$$

Tính ổn định có thể trở lại như cũ ở nồng độ muối cao do các ion hấp phụ làm đảo điện tích của các hạt và tạo ra tính ổn định tĩnh điện (xem phần thảo luận tiếp theo).



Hình1. 6. Ảnh hưởng kích thước hạt chất điện ly đến thế năng giữa các hạt

Hình 1.6 minh họa một điểm rất quan trọng về tác động của kích thước hạt lên độ ổn định: đối với cùng điện áp bề mặt, các hạt lớn hơn có lớp chắn lực đẩy lớn hơn. Tác động này, là kết quả của sự phụ thuộc khác nhau của VA và VR lên bán kính của hạt, giải thích tại sao các hạt có thể phát triển thành sol bền vững. Các hạt nhân ban đầu có thể không bền vững, nhưng một khi chúng phát triển đến kích thước đủ lớn, lớp chắn lực đẩy trở nên đủ rộng đề ngăn chặn đông tụ (hoặc phát triển hơn nữa). Sự phụ thuộc kích cỡ hạt của điện áp giữa các hạt có hệ quả rất thú vị khác: nếu sol chứa các hạt có kích cỡ khác nhau thì các hạt nhỏ có thể kết tụ với các hạt lớn, mặc dù cả hạt bé và hạt lớn có thề là ổn định trong sol mà sol này là đơn phân tán (nghĩa là chỉ chứa hạt cùng kích cỡ).

Theo lý thuyết DLVO, việc đông tụ là kết quả của lực đẩy lớp đôi giảm do điện áp bề mặt giảm (độ pH thay đổi) hoặc do nồng độ chất điện phân tăng lên (counterion). Hiệu quả của counterion trong việc làm giảm lực đẩy phụ thuộc mạnh vào hóa trị của ion. Quy luật Schulze-Hardy theo kinh nghiệm chỉ ra rằng nồng độ của chất điện phân cần thiết để gây ra keo tụ c_1 tỷ lệ nghịch 1/6 với điện tích của ion. Mặc dù "quy luật" này là khá chính xác nhưng cũng cần phải xem xét một trong các thành tựu của lý thuyết DLVO mà lý thuyết này dự đoán:

$$\mathrm{cf} = \frac{C\varepsilon^3 k^5 T^5}{A^2 e^6 z^6} \tag{11}$$

trong đó C là hằng số (ít phụ thuộc vào tỷ lệ điện tích cation/anion), e là điện tích điện tử, và các biến số khác đã được xác định trước. Sự phụ thuộc mạnh vào z phản ánh khả năng chắn điện áp bề mặt của các ion tích điện cao. Tuy nhiên, như đã lưu ý từ trước, lực hút của một ion tới một hạt không đơn thuần là tĩnh điện. Xu hướng hấp phụ của một ion phụ thuộc vào kích cỡ và độ phân cực của nó, bên cạnh điện tích của ion, các yếu tố này đóng góp vào tính gần đúng của quy luật Schulze-Hardy. Nói chung, các ion mà hấp thu hóa học hoặc gây ra các phản ứng hóa học không tuân theo quy luật này.

Do lực hút không đơn thuần là tĩnh điện nên các ion có thể hấp phụ đến mức chúng thậm chí làm đảo dấu của điện áp ζ, nên ϕ_0 và ϕ_ζ trái dấu nhau. Người ta đã chứng tỏ rằng sự đảo điện tích gây ra do hấp phụ các ion kim loại thủy phân hóa; không phải do các cation không bị thủy phân cũng như không do các hydroxide không tan gây ra hiệu ứng này. Do các cation đa hóa trị có thể bị thủy phân tại độ pH tương đối thấp nên chúng có thể đảo điện tích của chất keo và sinh ra độ ổn định tĩnh điện trên phạm vi độ pH rộng. Mặt khác, các ion hai hóa trị như Zn^{2+} thủy phân tại độ pH cao như vậy các hydroxide không tan có thể tạo ra và ngăn chặn việc hấp phụ mà có thể khiến cho đảo điện tích. Các ion kim loại một hóa trị không thể gây ra đảo điện tích được, nhưng các ion hữu cơ lớn

một hóa trị có thể có tính hấp phụ đặc biệt mạnh như vậy đến nỗi chúng làm đảo điện tích tại nồng độ rất thấp. Hiệu ứng hấp phụ khiến tính chất điện của lớp Stern trở nên phức tạp hơn như trong hình 1.4. Johnson đã đưa ra một mô hình để tính toán điện áp ζ tránh được sự mô tả không rõ ràng trường tĩnh điện trong lớp Stern. Mô hình này yêu cầu một tập hợp các cân bằng hóa học, bao gồm cả việc hấp phụ các ion chất điện phân; do các hằng số cân bằng không được biết đến theo cách tiên nghiệm, nên chúng phải được xác định bằng cách chọn đường cong đồ thị.

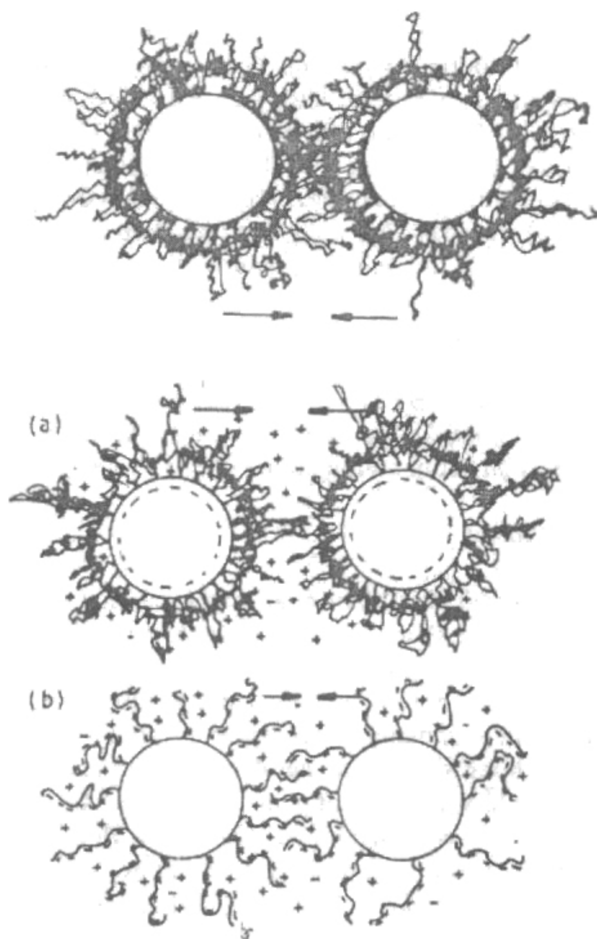
Smoluchowski là người đầu tiên phân tích động học của hiện tượng keo tụ, ông đã thừa nhận rằng không có sự hiện diện của bất cứ lớp chắn lực đẩy nào, và kết tụ này xảy ra do sự kết dính của các hạt đơn thành các cụm (không quan tâm đến sự kết tụ cụm - cụm). Lý thuyết này được Fuchs phát triển thêm, ông đã cho thấy rằng thế đẩy V(r) có thể làm giảm tốc độ keo tụ bằng yếu tố W, được gọi là hệ số ổn định (stability ratio).

$$W = 2a \int_{2a}^{\infty} \exp(V / kT) r^{-2} dr \qquad (12)$$

trong đó r là khoảng cách từ trung tâm của hạt cầu tới bán kính a. Một lý thuyết hoàn chỉnh về keo tụ phải tính đến nhiều yếu tố khác. Ví dụ như, trong va chạm Brown rất khó để chuyển vị chất lỏng liên kết chặt gần bề mặt các hạt; việc hiệu chỉnh hiệu ứng thủy động lực học đang được tìm hiểu và xác nhận. Bên cạnh đó, các tương tác giữa các hạt gần nhau có thể gây ra biến dạng lớp đôi hoặc thậm chí gây giải hấp các ion. Tổng quát mô hình của Smoluchowski đã mô tả được động học và việc phân bố kích cỡ cụm trong khối kết tụ của chất keo, như tìm thấy trong các thí nghiệm thực tiễn và mô phỏng trên máy tính.

Sự peptit hóa (giải keo) là quá trình tái phân tán chất keo mà đã keo tụ. Quá trình này đôi khi có thể thực hiện bằng cách rửa để loại bỏ các counterion gây ra keo tụ; tuy nhiên, rất khó có thể trục xuất các ion đa hóa trị mà hấp phụ mạnh trên bề mặt. Một cách thay thế là sol có thể được giải keo bằng hấp phụ các ion xác định điện tích mà tái thiết lập lớp đôi. Rõ ràng là rất khó hoặc không thể giải keo một chất keo mà chất keo này có điện áp sơ cấp tối thiểu (primary potential minimum) như cho thấy trong hình 1.3, do việc giải keo đòi hỏi năng lượng hàng trăm kT. Như Overbeek đã chỉ ra, thật đáng ngạc nhiên khi có thể thường xuyên tái phân tán một chất kết tủa. Trong rất nhiều trường hợp, các hạt rõ ràng là được ngăn chặn để không tụt xuống điện áp sơ cấp tối thiểu bởi các lớp hydrat hóa liên kết chặt. Trong trường hợp của silica như đã lưu ý từ trước, hiệu ứng của việc hydrat hóa mạnh đến nỗi các chất keo ổn định ở điểm đẳng điện.

Mặc dù các hệ có nước hầu hết được làm ổn định bằng sử dụng một lớp đôi tĩnh điện, cũng có thể ngăn chặn keo tụ bằng một lớp các phân tử



Hình 1.7. Mô hình các lực tương tác giữa các hạt trong dung dịch keo

hữu cơ hấp phụ dày, lớp này tạo thành một lớp chắn không gian. Lớp hấp phụ này ngăn chặn sự tiếp cận nhau của các hạt bằng hai cách: entropy và enthalpy. Khi các lớp của các hạt gần nhau chồng lên nhau, chuyển động tự do của mạch bị giảm bớt, khiến làm giảm entropy của hệ. Đồng thời, các phân tử dung môi mà bao quanh mạch polymer bị ép chặt khiến mất năng lượng; về cơ bản, áp lực thẩm thấu được tạo ra có xu hướng hút chất lỏng quay trở lại khoảng trống giữa các hạt và đẩy các hạt rời ra. Để tạo ra một lớp chắn hữu hiệu, lớp hấp phụ cần phải đáp ứng các yêu cầu sau: (1) bề mặt hạt phải được bao phủ hoàn toàn (nhằm ngăn chặn mạch polymer tiếp xúc với các hạt, gây ra cái gọi là keo tụ liên kết cầu - bridging flocculation); (2) polymer cần phải được neo chắc vào bề mặt để nó không bị chuyển vị trong va chạm Brown; (3) lớp phải đủ dày (thông thường > 3 nm) để giữ các điểm tiếp cận gần nhất bên

ngoài phạm vi của lực hút Van der Waals; (4) phần không được neo của polymer cần phải được solvat hóa hoàn toàn bằng chất lỏng. Các copolymer khối là các lớp chắn không gian đặc biệt hữu hiệu, do một đầu có thể được hấp phụ mạnh trên bề mặt, còn đầu kia có ái lực cao đối với dung môi. Ái lực của dung môi đối với polymer càng cao thì việc làm ổn định bằng enthalpy càng lớn. Trong việc làm ổn định điện không gian (Hình 1.7b), lực đẩy tĩnh điện được kết hợp với hiệu ứng không gian. Có thể gây ra kết tụ bằng cách giảm tính dung môi (solvency) của polymer (ví dụ như bằng cách bổ sung phi dung môi hoặc thay đổi nhiệt độ). Một khi sự phân tán này được keo tụ lại thì có thể khá dễ dàng để tái phân tán do lớp hấp phụ dày đã ngăn các hạt đạt giá trị điện áp hút cực tiểu đầu tiên (xem hình 1.5) Trong một số trường hợp (sẽ được thảo luận trong phần 2) lớp chắn không gian có thể hiện diện trên hạt trong khi phát triển, ngăn chặn kết tụ nhưng không bị gắn vào hạt.

1.1.3. Cấu trúc của sol

Trong sol điều chế bằng thủy phân muối, các hạt sơ cấp có đường kính ~3 đến 10 nm và không xốp. Iler cho rằng cấu trúc đặc này là do tính tan của oxide trong môi trường có nước và tự biện rằng đây có thể không phải là trường hợp trong môi trường không nước (ví dụ như rượu). Ông đã hoàn toàn đúng: các polymer mà phát triển trong các dung dịch rượu-nước không sinh ra các hạt đặc, mà chỉ là các vật thể fractal. Việc không có các lỗ xốp trong hạt phát triển trong dung dịch có nước đã được chứng minh bởi công trình của Ramsay và Booth. Họ đã nghiên cứu sol của xeri oxit (sản xuất từ dung dịch nitrate) và silica (ví dụ như Ludox® sản xuất bởi Dung dịch Pont Co. Bằng trao đổi ion silicate kiềm). Tất cả các hạt đều gần như hình cầu với cỡ phân bố hẹp. Các hạt xeri oxit có đường kính 6 - 7 nm, và một số loại keo silica được dùng có kích cỡ hạt trong khoảng từ 8 - 80 nm. Kích cỡ hạt được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và bằng tán xạ neutron góc hẹp (SANS) từ dung dịch loãng. Các phương pháp này có tính thống nhất cao. Bên cạnh đó, diện tích bề mặt của bột đã sấy được xác định bằng phương pháp BET, và kích cỡ hạt đã tính toán rất phù hợp với các dữ liệu khác. Nếu các hạt là xốp thì diện tích BET phải rộng và kích cỡ hạt đã tính toán phải nhỏ hơn kích cỡ nhìn thấy trong TEM, nên các hạt này chắc chắn là oxide đặc chứa nước. Tất nhiên, các hạt như vậy có thể kết tụ lại thành cấu trúc xốp lớn, chúng ta sẽ xem xét ở phần tiếp theo.

Mặc dù lõi của các hạt sơ cấp trong sol chứa nước là không xốp nhưng cần phải nhắc lại là các hạt này có thể chứa các gốc hydroxyl mà các gốc này làm giảm mật độ của chúng. Một ví dụ minh họa là công trình của Crucean và Rand, họ đã điều chế ziriconi bằng cách nhỏ giọt

zirconyl chloride vào nước các độ pH đã điều chỉnh là 4, 6, 8, 10, và hóa keo kết tủa bằng quay ly tâm và sấy. Khi đốt nóng lên 390^{oC}, khối lượng và thể tích lỗ xốp của gel giảm xuống, do sự ngưng tụ của các gốc Zr-OH sinh ra nước mà nước này bị loại bỏ. Đồng thời mật độ xương của gel vô định hình, được đo bằng tỷ trọng kế heli, tăng từ ~ 4,8 lên ~ 5,1 g/cm^3. Điều này chứng tỏ rằng các hạt oxide chứa nước trong gel co lại trong khi khử nước, như vậy ở đây phải có các gốc hydroxyl bên trong các hạt cũng như là trên bề mặt của lỗ xốp. Đây cũng là tính chất của các gel dẫn xuất alkoxide không chứa các hạt. Mật độ xương tăng lên (tới ~ 5,5 g/cm^3) xảy ra ở nhiệt độ cao hơn do gel ziriconi vô định hình kết tinh.

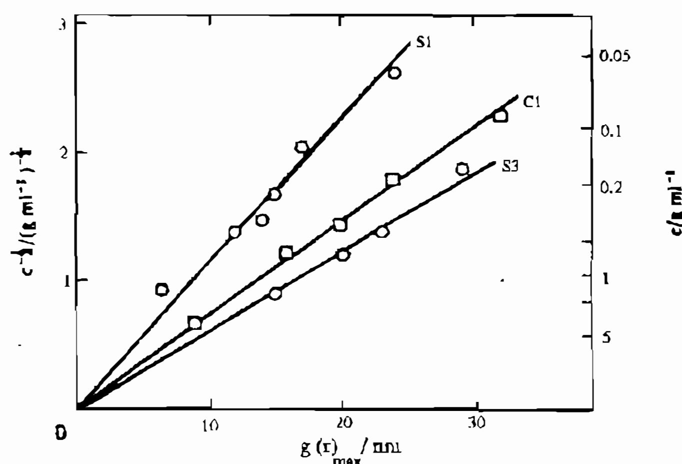
Sự phát triển của các hạt đặc được cho thấy trong các mô phỏng trên máy tính sự phát triển hạt đầu tiên là khối kết tụ mô phỏng của các hạt sinh ra từ va chạm của các cụm mà các cụm này dính rất chắc trong lúc va chạm và không thể sắp xếp lại. Kết quả là các khối kết tụ xếp lỏng có kích thước fractal df ~ 1,8. Sự mô phỏng này sau đó được biến đổi cho phép các cụm quay xung quanh một tiếp điểm cho đến khi tiếp điểm khác được tạo thành. Sau đó các cụm đã được quay lần lượt là một, hai, hoặc ba vòng. Việc mật độ sắp xếp tăng lên theo tỷ xích cục bộ (local scale) là khá sâu, mặc dù kích thước fractal chỉ tăng lên chút ít (lần lượt tới 2,09; 2,17; và 2,18). Tính toán này trên thực tế là để mô tả khối kết tụ của các hạt hơn là việc gắn các phân tử vào hạt đang phát triển. Tuy nhiên, nó có thể mô tả cách tiếp cận của một ion được bao quanh bằng một lớp hydrat hóa mà lớp này ngay lập tức không tạo nên một liên kết hóa học. Một mô hình mà mô phỏng chính xác hơn sự hòa tan và tái kết tủa (theo hai chiều) được Shih và cộng sự phát triển. Họ cho phép các phân tử tách ra khỏi các cụm đang phát triển theo tốc độ phụ thuộc vào số lượng các phân tử bên cạnh gần nhất; có nghĩa là, năng lượng hoạt hóa để hòa tan đối với một phân tử liên kết với ba phân tử khác lớn hơn ba lần so với một phân tử gắn với cụm chỉ bằng liên kết đơn. Điều này thúc đẩy một nguyên tử thoát khỏi cụm và gắn lại lặp đi lặp lại nhiều lần cho đến khi nó tìm thấy một vị trí mà nó liên kết với các láng giềng khác. Cuối cùng dẫn đến sự tạo thành của các hạt đặc. Các cụm phát triển trong những mô hình của Shih và cộng sự luôn luôn là fractal, nhưng kích thước fractal (mật độ của cụm) tăng lên do năng lượng liên kết giảm xuống. Các quá trình tái sắp xếp này là giống với sự điều chỉnh cấu trúc mà có thể xảy ra trong một dung dịch muối có nước mà trong dung dịch này oxide tan đáng kể. Ngược lại, các gel dẫn xuất alkoxide, do tính tan của chúng thấp, nên chúng phát triển các cấu trúc rất giống với cấu trúc có lỗ xốp ở mọi kích cỡ.

Có vẻ mâu thuẫn khi các hạt đặc có thể phát triển trong dung dịch, tạo thành sol ổn định. Vậy tại sao các ion đa nhân và các polymer lại không bị đẩy bởi lớp đôi tĩnh điện mà lớp này làm ổn định các hạt keo? Câu trả

lời cho thấy trong hình 1. 5: lớp chắn lực đẩy phát triển cùng với kích thước của các hạt, nên các hạt nhân có thể không ổn định chống lại kết tụ cho đến khi chúng đạt tới kích thước nhất định. Kramer và cộng sự đã chứng minh trực tiếp rằng tốc độ phát triển của các hạt đioxit titan liên quan tới lớp chắn tĩnh điện. Các hạt phát triển tới đường kính 4 nm trong 24 giờ tại độ pH 9,7, nhưng đạt 50 nm trong 4 giờ nếu muối được cho vào để nén lớp đôi, và đạt đường kính 6 nm trong 1 giờ nếu độ pH giảm xuống còn 7 (gần IEP của đioxit titan). Tất nhiên là nếu lớp chắn lực đẩy là quá thấp thì các hạt không tạo nên sol ổn định. Theo Iler, sol silica sinh ra từ thủy phân silicate kiềm sẽ kết tủa nếu nồng độ muối vượt quá 0,3N.

Sự sắp xếp của các hạt trong sol có thể được khảo sát bằng các phương pháp tán xạ như SANS và SAXS (tán xạ tia X góc hẹp). Cường độ tán xạ thiết lập nên một hàm phân bố bán kính (RDF) g(r), điều này cho thấy khả năng là tâm của hai hạt sẽ bị chia tách bởi khoảng cách r. Nếu các hạt này sắp xếp trật tự như trong tinh thể thì RDF bao gồm các pic, như trong phản xạ Bragg quen thuộc trong mẫu bột tia X; ở mức độ khác, trong dung dịch loãng RDF là phẳng, chứng tỏ mật độ đồng dạng. Sự thay đổi trong RDF của sol silica ổn định khi nồng độ tăng lên. có một số hạt rất gần các hạt khác nên $g(r) \rightarrow 0$ ở khoảng cách ngắn, nhưng lại có một pic rộng ở khu vực dài hơn mà khu vực này phản ánh sự bắt đầu điều chỉnh. Các mô phỏng trên máy tính cho thấy rằng pic tương đương với các hạt có trong cực tiểu thứ nhất của điện áp giữa các hạt. Khi nồng độ (c) tăng lên, khoảng cách trung bình giữa các hạt (nghĩa là vị trí của pic chính trong RDF) giảm xuống theo $g(r)_{max} \propto c^{-1/3}$ (như hình 1.8) Điều này cho thấy rằng số tọa độ (nghĩa là số trung bình của các hạt gần nhau nhất xung quanh bất cứ hạt nào) là không đổi khi nồng độ tăng lên. Trong trường hợp này, số tọa độ còn lại bằng ~8 do cách sắp xếp đặc ngẫu nhiên của các hạt cầu, và chỉ có khoảng cách trung bình giữa các hạt thay đổi. Do kích cỡ hạt có tính đa phân tán (polydispersity) (±20%) nên các hạt này không bao giờ xếp thành trật tự thật dài (tương tự như kết tinh), mà trât tự có thể thấy trong các hạt đơn phân tán, sẽ thảo luận ở phần tiếp theo.

RDF có thể được tính toán, dựa vào sự thừa nhận về điện áp giữa các hạt. Ramsay và Scanlon đã tìm ra sự thống nhất rất tốt giữa các dữ liệu SANS của họ và việc phân bố đặc tính bằng cách thừa nhận rằng thế đẩy trên các hạt silica gồm có các hạt cầu cứng (thế đẩy vô hạn) bao quanh bằng một lực đẩy tĩnh điện kiểu DLVO; bán kính hạt thu được bằng cách điều chỉnh các dữ liệu cho phù hợp với lý thuyết thống nhất với bán kính hạt đo bằng TEM. Nếu không tính đến lực đẩy tĩnh điện và hạt được coi là hành xử một cách đơn giản như hạt cầu thì các tính toán không khớp với các dữ liệu một chút nào, và kích cỡ hạt cần điều chỉnh lớn hơn so với kích cỡ thực.

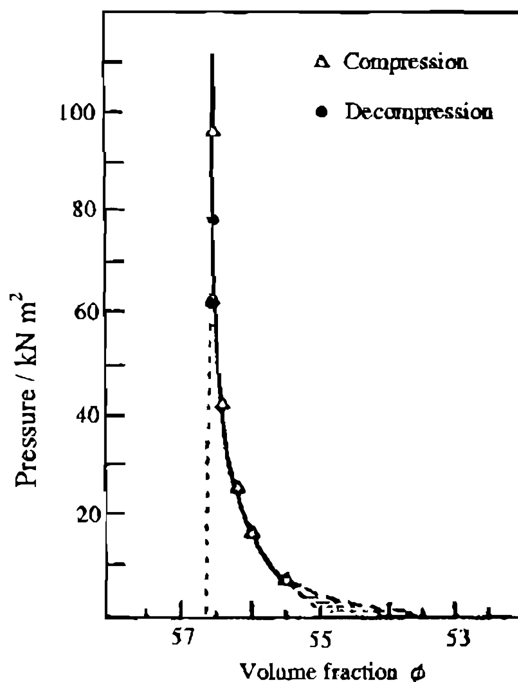


Hình1. 8. Sự phụ thuộc của khoảng cách trung bình giữa các hạt đến nồng độ keo theo tương quan $g(r)_{max} \propto c^{-1/3}$

Các dữ liệu này cho thấy rằng khi nồng độ của sol ổn định tăng lên thì các hạt sắp xếp gần nhau hơn, nhưng vẫn phân bố ngẫu nhiên. Tính chất tương tự quan sát được ở các sol được làm ổn định bằng một lớp chắn không gian. Van Helden và Vrij đã làm ổn định các hạt silica đơn phân tán (bán kính ~17 nm) trong cyclohexane hay chloroform bằng hấp thu hóa học một lớp rượu stearyl trên bề mặt hạt. Khi thể tích riêng lên tới 0,4, thì độ nén, tán xạ ánh sáng và SANS của sol rất khớp với độ nén, tán xạ ánh sáng và SANS ở huyền phù của các hạt cầu cứng, và kích thước hạt thu được bằng cách điều chỉnh lý thuyết cho phù hợp với dữ liệu rất phù hợp với kích thước hạt quan sát bằng TEM. Các hạt hoạt động như các hạt cầu cứng do các lớp chắn không gian chỉ tương tác ở tiếp điểm. Cairns và cộng sự đã minh họa rất tốt về bản chất tầm ngắn của lớp chắn không gian, họ đã đo áp lực cần thiết để nén một latex polymer đã được làm ổn định bằng các mạch poly(12-hydroxy stearic acid). Độ dày của lớp là ~9 nm, điều này có nghĩa rằng các lớp chắn lực đẩy đã chạm đến thể tích riêng của các hạt là 0,53.

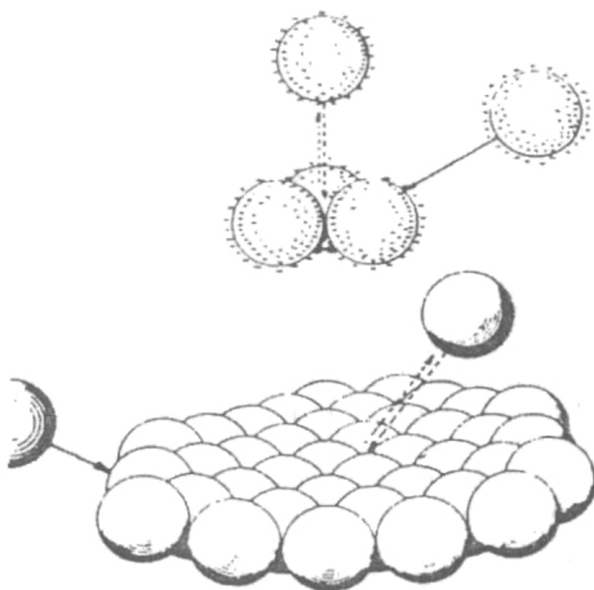
Như trong hình 1.9, áp lực bắt đầu tăng tại điểm này (0,53), và phân nhánh tại thể tích riêng gần 0,566, tương ứng với sự chia tách hạt là 14,5nm. Rõ ràng là không có lực đẩy đáng kể cho đến khi các lớp chắn không gian thâm nhập vào.

Ramsay và cộng sự đã trộn lẫn các sol ổn định của các hạt FeOOH (goethite) hình que và đioxit titan hình cầu và sau đó khảo sát sol thu được bằng SANS. Phương pháp này cho phép quan sát độc lập các hạt có các thành phần khác nhau, do hiệu quả của phương pháp tán xạ neutron thay đổi nhiều vào kiểu nguyên tử. Cả hai kiểu hạt đều tích điện dương và hỗn hợp vẫn được giữ ổn định, có các hạt đioxit titan tập hợp xung quanh các tinh thể hình kim goethite. Tuy nhiên, đôi khi các sol mà ổn định một cách độc lập sẽ kết tụ lại khi trộn lẫn. Matijevic chỉ ra rằng lực hút giữa các hạt nhỏ và các hạt to thì lực hút của các hạt to lớn hơn, nên các hạt nhỏ có thể bị hút tới các hạt lớn hơn, dù chúng có cùng điện tích. Ví dụ như, khi sol silica được trộn lẫn với huyền phù của polyvinyl chloride latex, silica phủ lên trên latex dù cả hai đều tích điện âm.



Hình1. 9. Mối tương quan giữa độ lớn hạt với áp lực nén

Trong một số trường hợp trường lực xung quanh các hạt gây ra trật tự không đồng nhất. Như trong hình 1.10, khi ba hạt tạo thành một cụm sẽ khiến cho hạt tiếp theo dễ dàng hơn tiếp cận với cạnh hơn là tiếp cận với mặt.



Hình 1.10. Cơ chế lắng đọng của hạt nano trong hỗn hợp keo tụ

Hiện tượng này đã được kiểm nghiệm bởi Jullien trong mô hình kết tụ trên máy tính, trong đó ông tìm ra rằng các cụm này phát triển kích thước fractal chậm 1,42 ± 0,05. Điều này có thể giải thích cho kích thước fractal đã đo của cụm alumina là 1,45 tìm ra bởi Axelos và cộng sự. Các dữ liệu của họ, thu được trong khoảng vài phút khi bắt đầu kết tụ, cho thấy df thấp hơn nhiều so với df thu được bởi Schaefer và cộng sự ở các sol hóa già có cùng thành phần. Nhóm tác giả sau tìm ra rằng sol kết tủa ngay lập tức sau khi điều chỉnh độ pH và bắt đầu lơ lửng lại khi hóa già, nên đây là một bằng chứng cho thấy đã xảy ra tái cấu trúc. Điều này có thể giải thích cho sự chênh lệch trong kích thước fractal đo được bởi hai nhóm nghiên cứu này. Các hạt goethite (α-FeOOH) hình đĩa có xu hướng kết tụ theo cách sắp xếp mặt đối mặt, và điều này cũng khiến cho kích thước fractal nhỏ. Việc giảm df có thể là do mômen từ trên các hạt. Các mô hình của Mors và cộng sự dự báo các kích thước fractal tăng liên tục từ 1,35 lên 1,78 khi mômen từ của hạt tăng lên. Các kết quả này phù hợp với các giá trị mà Kim và cộng sự đo được đối với các hạt sắt (1,34) và hạt coban (1,72), sắt có mômen từ lớn và coban có momen từ nhỏ.

Có sự thống nhất giữa tính chất của các hạt trong sol và của nguyên tử trong chất lỏng. Tại nồng độ thấp các hạt hành xử độc lập, giống như các nguyên tử trong khí. Khi nồng độ tăng lên, trật tự tầm ngắn xuất hiện và

RDF của sol rất giống với RDF của các nguyên tử trong chất lỏng. Nồng độ tiếp tục tăng có thể tạo thành cụm hoặc gel mà trong đó sự sắp xếp của các hạt sơ cấp là vô định hình hoặc tinh thể. Aksay và Kikichi đã tính toán biểu đồ pha của sol, đưa ra một tham số tỷ lệ với bình phương điện áp ζ, tham số này tương tự như nhiệt độ. Khi "nhiệt độ" $\theta \propto \phi_\zeta^2$ cao thì sol giống chất khí (gaslike), và khi giảm θ khiến tạo thành "thủy tinh" hoặc "tinh thể"; có một khe hỗn tạp (miscibility gap) ở đó các cụm trật tự tạo thành và kết tủa, để lại các singlet trong huyền phù. Việc θ giảm đột ngột khiến không có thời gian để sắp xếp, nên tạo thành một khối kết tụ không có cấu trúc, tương tự cách tạo thành thủy tinh bằng cách tôi nhanh khối nóng chảy. Việc giảm θ chậm cho phép sắp xếp thành cấu trúc tinh thể nếu các hạt là đơn phân tán. Các mô phỏng cho thấy rằng cấu trúc lập phương mặt ở trung tâm là nhiều khả năng nhất. Nếu kích cỡ hạt không đồng nhất thì sự sắp xếp như vậy không xảy ra, như Ramsay và Booth đã quan sát. Tình huống sau phù hợp với "nguyên lý hỗn độn tối đa - principle of maximum confusion", nguyên lý này cho rằng dễ nấu chảy thành thủy tinh hơn khi chất lỏng chứa rất nhiều nguyên tố, do rất khó cho các thành phần để tổ chức thành tinh thể. Nguyên lý này được phát hiện ra trong khi điều chế thủy tinh hợp kim kim loại, thủy tinh này chỉ kết tinh khi các nguyên tử của hợp kim có cùng kích cỡ. Sự phân chia về kích cỡ là cần thiết trước khi trật tự tinh thể phát triển. Quá trình này được Hachisu và cộng sự quan sát thấy trong các chất keo latex đa phân tán.

Quan sát thí nghiệm thấy rằng các hạt keo hoạt động giống hành vi của các nguyên tử trong chất khí hoặc trong chất lỏng và có thể kết tủa thành chất cặn có cấu trúc vô định hình (không trật tự) hoặc tinh thể. Bên cạnh đó, chất keo có thể cho thấy sự chia tách pha mà ở đó các hạt chia tách thành các khu vực đậm đặc được bao quanh bởi sol loãng. Tất cả các khả năng được tổng kết trong hình 1. 11, lấy từ bài viết của Heller. Cột đầu tiên là các giọt tụ (coacervate), khu vực đậm đặc của các hạt bị hút nhưng lại không kết lại với nhau; có nghĩa là, các khu vực đó vẫn là huyền phù nhớt. Có một sức căng bề mặt liên kết với các giọt tụ khiến các giọt tụ có hình phỏng cầu (spheroidal shape). Cột thứ hai là hình biểu diễn các tactoid, các tactoid này gồm các hạt có sắp xếp trật tự. Cũng như trước, các hạt ở đây không liên kết chặt với nhau, nhưng độ nhớt của chúng là phi Niutơn (non-Newtonian). Trật tự của các hạt là do tính không đẳng hướng trong lớp đôi bao quanh các hạt, và tính không đẳng hướng này đối lập với sự tạo thành hạt tròn - điển hình của các giọt tụ. Nếu các tactoid được sấy khô dần dần hoặc lớp chắn lực đẩy được khử dần dần thì các hạt có thể kết lại thành một cấu trúc có trật tự gọi là crystalloid, như nhìn thấy trong cột thứ ba của hình 1.11. Mặt khác, sự kết tụ nhanh tạo ra các cụm không trật tự được trình bày trong cột thứ tư.

	COACERVATES	TACTOIDS	CRYSTALLOIDS	FLOCKS
RODS				
PLATES				
SPHERES				

Hình 1.11. Các hình dạng cơ bản của các hạt trong keo

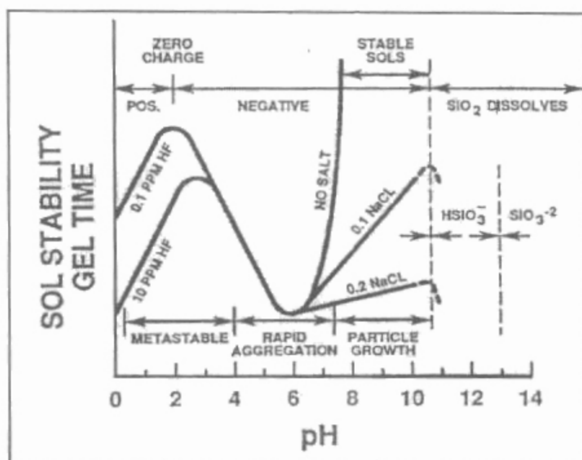
I.2. Gel

Như chúng ta đã thấy, sự kết tụ là do lớp đôi lực đẩy suy giảm. Trong dung dịch loãng, điều này dẫn tới sự phát triển của các kết tụ fractal, và trong các hệ đậm đặc hơn dẫn tới sự tạo thành gel. Như vậy, Gel là chất rắn xốp có cấu trúc mạng liên kết theo ba chiều không gian trong môi trường phân tán là chất lỏng . Ở đây chúng ta thảo luận các phương pháp theo đó làm mất ổn định các sol nước, và cấu trúc của gel thu được cả trước và sau khi sấy.

Hình 1.12 minh họa ảnh hưởng của độ pH và nồng độ chất điện phân lên thời gian (tgel) tạo thành sol gel silica. Khi độ pH cao các hạt được làm ổn định bằng điện tích âm, nên tgel dài. Tuy nhiên hiệu quả của lớp chắn tĩnh điện là rất nhạy với sự hiện diện của các muối mà nén lên lớp đôi. Đối với hầu hết các oxide, tốc độ gel hóa tăng lên liên tục do đã đạt tới điểm đẳng điện, nhưng silica lại không theo quy tắc này: gần IEP (pH ~ 2) thì độ ổn định vừa phải, dường như là do sự bảo vệ của các lớp nước (hấp phụ) liên kết. Tại độ pH thấp hơn (<IEP), các hạt tích điện dương, tính không ổn định được cho là do fluoride không tinh khiết.

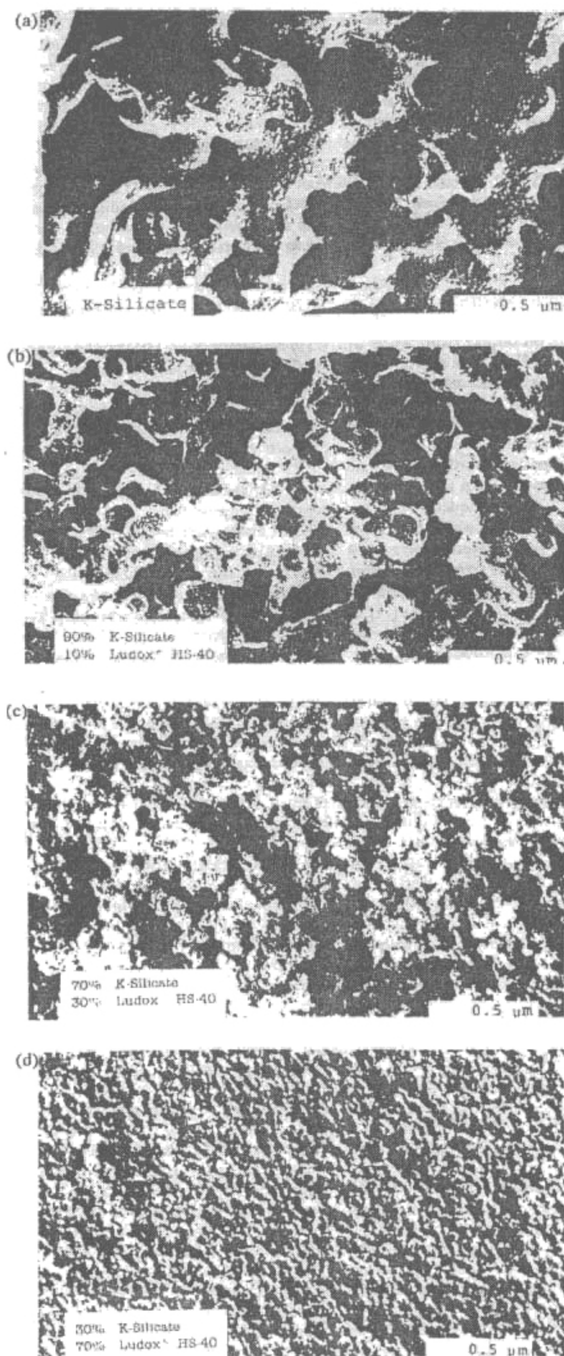
Hiện tượng gel hóa đã được ứng dụng một cách tài tình trong việc tạo thành nhiên liệu hạt nhân, như đã được giải thích trong một số nghiên cứu. Việc sử dụng sol nước có rất nhiều ưu điểm để sản xuất thương mại các vật liệu phóng xạ, do sử dụng sol làm giảm việc sản xuất ra các bụi

nguy hiểm mà các bụi này sinh ra do các phương pháp xử lý gốm truyền thống. Hơn nữa, các oxide thu được lại tinh khiết và đồng nhất. Nó cũng đặc biệt thuận tiện với các lý do thực tiễn là sol có thể được điều chế chứa các hạt 5-50 nm ở nồng độ 1-5 M ổn định trong nhiều tháng. Nhiều phương pháp đã được phát triển để biến đổi sol thành các hạt gel đơn phân tán có đường kính từ 10 đến 1000 micron. Nếu có ba nhóm hạt, mỗi nhóm khác nhau ở đường kính hệ số ~7, được trộn lẫn với nhau, chúng có thể sắp xếp với mật độ ~90%. Việc đầm rung (vibratory compaction) các hạt này là cách thông thường để điều chế nhiên liệu hạt nhân. Các phương pháp nhũ tương để tạo ra hạt gel đơn phân tán và các phương pháp để phát triển các hạt đơn phân tán trực tiếp trong dung dịch được thảo luận trong phần tiếp theo.



Hình 1.12. Ảnh hưởng độ pH trong hệ keo Silicat- nước

Thorium nitrate là độc nhất vô nhị ở chỗ một bột phân tán có thể hình thành trực tiếp bằng cách đốt nóng bột nitrate này, bột này lúc đầu hòa tan trong chính nước hydrat hóa của nó, bao gồm nước và axit nitric. Khi đốt nóng thêm, nước bay hơi hết, tiếp theo là các oxit nitơ. Một cách khác, nitrate này có thể bị phân hủy bởi hơi nước. Chất kết tủa sau đó được giải keo và sol nước được nhỏ giọt vào một chất lỏng hữu cơ, ví dụ như 2-ethyl hexanol. Các giọt nhỏ của dạng sol có kích cỡ được điều chỉnh bằng số lượng chất hoạt động bề mặt cho vào, và các giọt nhỏ này hóa keo khi chất lỏng hữu cơ chiết tách nước khỏi sol. Các giọt nhỏ có thể tròn hơn nếu chúng được cho qua môi trường NH_3, tạo thành một lớp "da" chắc chắn trên các hạt cầu trước khi trở về chất lỏng hữu cơ. Có thể điều chế sol urani bằng thủy phân hóa uranyl nitrate. Sol nước được trộn lẫn với hexamethylene tetramine (HMTA) và dung dịch này được nhỏ

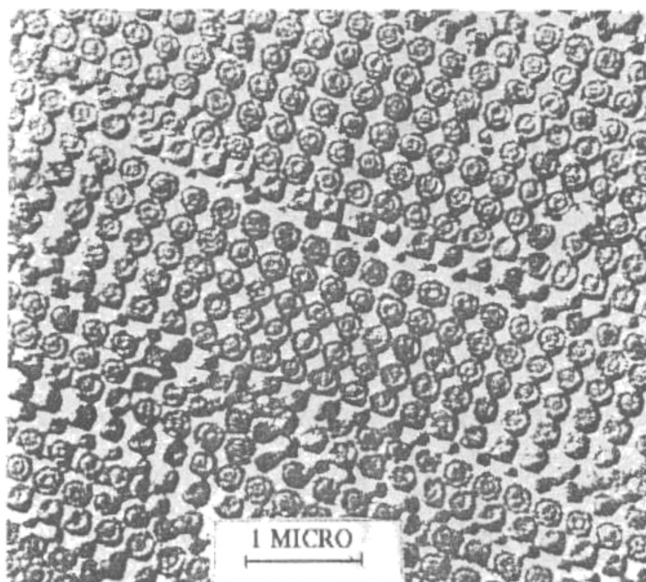


Hình 1.13. Cấu trúc lỗ xốp của gel tổng hợp bằng phương pháp Shoup

giọt vào dầu silicone nóng, ở đó nhiệt độ cao phân hủy HMTA, giải phóng ammonia là nguyên nhân gây ra gel hóa. Phương thức tương tự cũng được dùng để sản xuất carbide. Một phương pháp khác để chế tạo hạt cầu là nhỏ giọt sol nước vào trong dung dịch của xylene và một amine mạch dài, khi chiết tách axit khỏi pha nước; các hạt cầu oxide sắt chứa nước đã được điều chế theo cách này. Các hạt cầu ziriconi, hoặc tinh khiết hoặc pha tạp bằng canxi, ytri hay magiê đã được tạo ra bằng nhỏ giọt sol nước vào trong trichlorethane chứa một amine mạch dài; amine này gây ra keo tụ bằng cách khử ion hóa sol. Các phương pháp tương tự đã được áp dụng để tạo ra các hạt cầu oxide indium pha tạp thiếc, ferrit Ni-Zn, ngọc hồng lựu (garnet) $Y_3Fe_5O_{12}$. Các hạt cầu tạo ra theo phương pháp này là các gel có độ xốp ~50%.

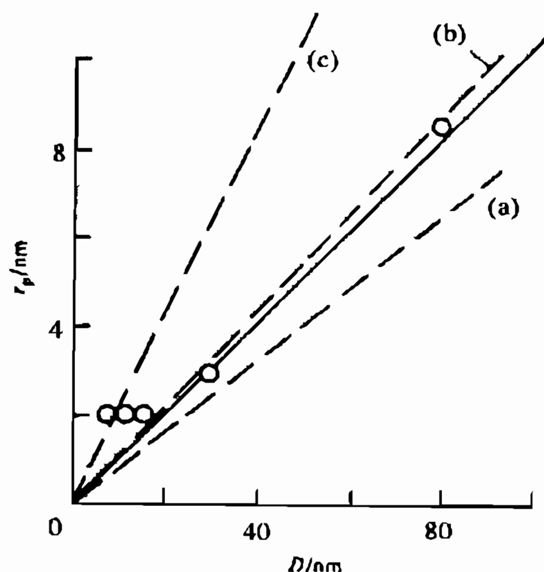
Một phương pháp mới để chế tạo gel với quy mô lớn đã được Shoup phát triển. Một sol các hạt Ludox® được trộn với một dung dịch potassium silicate độ pH cao. Sự gel hóa xảy ra khi cho formamide ($HCONH_2$) vào, sau đó thủy phân ở các điều kiện cơ bản để tạo ra ammonium hydroxide, vì vậy làm giảm độ pH từ ~11,8 xuống ~10,8. Các hạt keo silica hoạt động như là các hạt nhân cho việc kết tủa các polymer silicate từ dung dịch silicate kiềm, tạo thành vi cấu trúc độc nhất vô nhị như trình bày trong hình 1.13. Sự thay đổi trong kích cỡ lỗ xốp có thể được hạn chế tới ±30% kích cỡ trung bình, và kích cỡ trung bình có thể thay đổi từ 10 tới 360 nm bằng cách thay đổi tỷ lệ potassium silicate/Ludox®. Để tránh cracking trong khi sấy, kích cỡ trung bình lỗ xốp phải >60 nm. Phương pháp này chủ yếu được dùng hạn chế trong điều chế gel silica, mặc dù một lượng nhỏ các oxide khác có thể được gắn kết vào bằng cách cho các oxide hoặc muối vào dung dịch mồi (starting solution). Ưu điểm lớn nhất của phương pháp Shoup là các miếng lớn (khối 30 × 30 × 9 cm) có thể được sấy mà không bị cracking.

Cấu trúc của gel chế tạo từ các hạt keo phụ thuộc vào cỡ phân bố của hạt và cường độ của lực hút giữa chúng. Nếu các hạt là hình cầu và đơn phân tán, và lớp chắn lực đẩy được giảm xuống từ từ thì sol có thể phát triển cấu trúc trật tự ("tinh thể"). Ví dụ như, opan tự nhiên (xem hình 1.14) có các hạt cầu silica sắp xếp lập thể mặt hướng tâm; hiện tượng ánh opan (opalesence) là do sự nhiễu xạ ánh sáng khả kiến từ crystalloid này. Loại cấu trúc này phát triển khi lớp chắn lực đẩy đủ để cho phép các hạt chui vào trong khối lèn chặt sít (dense packing), trong khi đó cấu trúc lộn xộn có độ xốp cao được tạo thành khi thế đẩy là rất lớn. Khi điện áp ζ của sol tăng lên, mật độ kết tủa ly tâm (centrifuged sediment) tăng lên. Vì lý do này nên Nelson và cộng sự tìm ra rằng các gel làm từ các sol kết tụ là xốp 70% khi sấy, và không nung kết tạo thành mật độ điền đầy (full density) khi sấy; ngược lại, các gel tạo từ các sol không kết tụ có độ xốp <40% và hóa đặc rất nhanh tại nhiệt độ tương đối thấp.



Hình 1.14. Opan tự nhiên

Ramsay và Booth đã tiến hành một nghiên cứu rất thú vị về cấu trúc của gel điều chế từ sol Ludox® và sol xeri. Như đã lưu ý từ trước, các hạt trong sol cô đặc có trật tự tầm ngắn tương tự như trật tự tìm thấy đối với các nguyên tử trong chất lỏng. Như cho thấy trong hình 1.8, khoảng cách trung bình giữa các hạt gần nhất $g(r)_{max}$ thay đổi cùng với nồng độ từ sol biến thành trạng thái gel, với khoảng cách giữa các hạt trong trạng thái gel gần gấp đôi bán kính của hạt. Điều này chứng tỏ rằng gel hóa không liên quan đến sự thay đổi định tính trong sự sắp xếp của các hạt. Điều đó là do tính đa phân tán của kích cỡ hạt (±20%) trong sol. Diện tích bề mặt riêng của gel, đo bằng hấp phụ nitơ, rất trùng khớp với diện tích hình học $So = 6/D\rho$ được tính toán bằng kích thước hạt (D) đo bằng TEM và mật độ ρ của oxide. Điều này chứng tỏ rằng các hạt sơ cấp là đặc và không xốp. Kích cỡ lỗ xốp rp được đo bằng hấp phụ nitơ được sắp xếp theo trật tự có các số tọa độ (nghĩa là số của các lỗ gần nhất) là 6, 8 và 10. Như minh họa trong hình 1.15, mối quan hệ giữa rp và D là tương đối tuyến tính khi $D > 16$ nm và chứng tỏ rằng số tọa độ là ~8, giống với trong sắp xếp chặt ngẫu nhiên. Đối với các hạt nhỏ hơn, kích cỡ lỗ xốp đã đo là không đổi do chúng nhỏ hơn giới hạn áp dụng phương pháp hấp phụ nitơ; một tính toán đáng tin cậy hơn về kích cỡ lỗ xốp có $D < 16$ nm gần như chỉ thu được bằng phép ngoại suy của đường liền nét trong hình 1.15. Đặc trưng cấu trúc của gel được nghiên cứu bởi Ramsay và Booth gần như là tính chất của các hạt cầu được chế tạo bằng phương pháp nhũ tương đã thảo luận trước đây do mỗi hạt cầu này là một gel nhỏ.



Hình 1.15. Đồ thị biểu diễn quan hệ giữa kích thước hạt và lỗ xốp

II. Các hạt đơn phân tán trong dung dịch

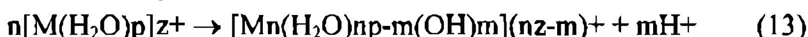
Các yêu cầu đối với gốm có các tính chất cơ học tiên tiến đã khiến các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu các phương pháp điều chế nhiều bột tính chất tốt hơn. Cụ thể là, rất nhiều nhà khoa học đã nghiên cứu các phương pháp chế tạo hạt đơn phân tán trong dung dịch. Điều này dựa trên lập luận cho rằng bột lý tưởng cần phải tinh khiết, hóa học lượng pháp, đậm đặc, đẳng trục (aquiaxed) (nghĩa là có hình phỏng cầu) và gần như đơn phân tán. Kích cỡ hạt đồng dạng được coi là thúc đẩy tạo ra phân tán ổn định cũng như là khiến bột đặc sít, đồng dạng. Tuy nhiên, nếu các hạt được phân tán tốt, thì chất mềm đặc hơn (dense body) có thể được tạo ra có nhiều kích cỡ hạt, do các hạt nhỏ hơn vừa với các khoảng trống giữa các hạt lớn hơn. Đôi khi người ta lập luận rằng sẽ thu được đặc tính nung kết tốt nhất khi các hạt được sắp xếp theo mảng trật tự như trong ảnh trên trong hình 1.13. Tuy nhiên, cả hình 1.14 cho thấy rằng các mảng trật tự của hạt đều có các đứt đoạn (stacking faults) chồng nhau giống như sự chuyển vị trong tinh thể, nên các lỗ xốp xuất hiện với hai dạng: các lỗ rỗ giữa các hạt bên trong khu vực có trật tự (gọi là các miền) và các lỗ rỗ giữa các miền (interdomain void) (xem Hình 1.13). Khi gel được nung kết, các miền nén chặt nung kết dễ dàng, nhưng các khuyết tật (các lỗ rỗ giữa các miền) từ từ biến mất và có thể còn lại như

là các vết rạn hạn chế độ bền trong đồ gốm đã nung. Để nung kết thu được mật độ cao một điều rất quan trọng là phải có kích cỡ lỗ xốp đồng dạng hơn là có kích cỡ hạt đồng dạng. Trong các gel không có tính trật tự cao, kích cỡ lỗ xốp có thể thậm chí đồng dạng hơn do không có các miền trật tự nghĩa là không tồn tại các lỗ xốp nhỏ giữa các miền. Để thu được độ đặc sít nhưng lại không trật tự thì cấu trúc mà sẽ nung kết cần phải không có khuyết tật, Ring đề nghị sử dụng các sol có kích cỡ hạt thay đổi trong khoảng từ 10-30% và cho thấy rằng các hạt như vậy có thể được điều chế liên tục trong dòng chảy lý tưởng (plug flow) hoặc trong bình phản ứng nung kết. Khi tính đa phân tán đã có, các mô hình trên máy tính cho thấy rằng các miền có trật tự bị loại bỏ và các hạt sắp xếp với trật tự giống chất lỏng.

Trong phần này ta nghiên cứu các phương pháp đã được phát triển để chế tạo vật liệu đơn phân tán. Để chế tạo gốm thì các hạt đơn phân tán là rất quan trọng như là các hệ mẫu để kiểm tra các lý thuyết về tính ổn định keo, tán xạ ánh sáng, sấy khô và nung kết.

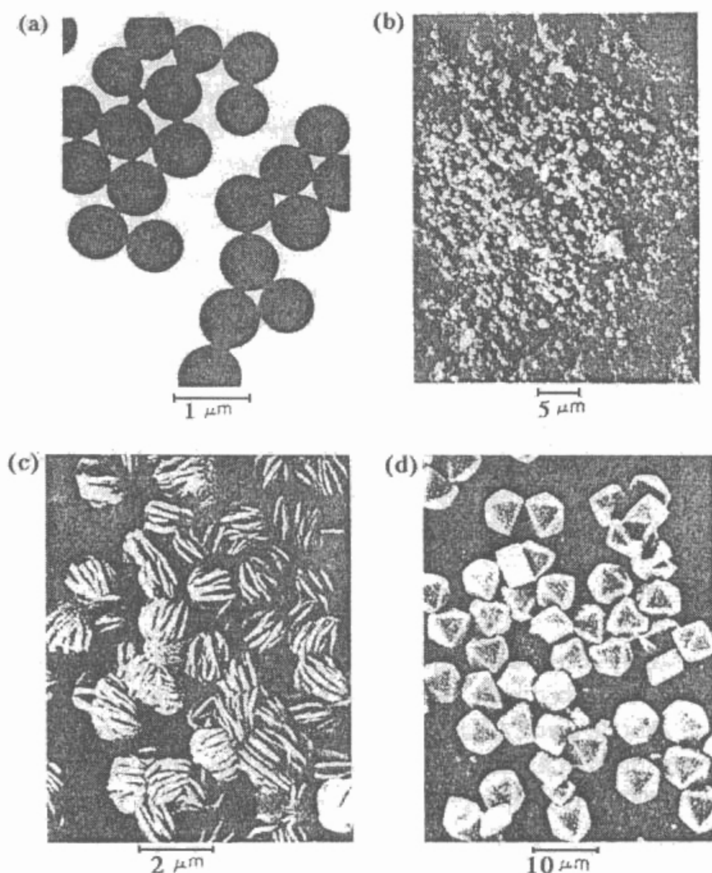
II.1. Điều chế hạt cầu

Matijevic và cộng sự đã chứng minh rằng sự đa dạng phong phú của vật liệu có thể được phát triển từ dung dịch như là các hạt cầu đơn phân tán (hoặc các khối đa diện). Một số phương pháp được ứng dụng rộng rãi được mô tả trong một loạt nghiên cứu. Phương pháp thủy phân cưỡng bức (forced hydrolysis) thúc đẩy sự khử proton của các ion kim loại chứa nước:



$$n[M(H_2O)p]z+ \rightarrow [Mn(H_2O)np\text{-}m(OH)m](nz\text{-}m)+ + mH+ \qquad (13)$$

và sau đó là trùng hợp. Tất nhiên là, thủy phân và trùng hợp có thể được thực hiện một cách đơn giản bằng cách trung hòa sol bằng một bazơ, nhưng theo cách này thì không thể điều khiển được hình thái học của hạt. Các kết quả tốt nhất thu được ở các điều kiện vừa phải và nồng độ thấp. Ví dụ như, một hợp chất, như formamide phân ly nhiệt tạo thành ammonia, có thể được sử dụng để dần dần nâng độ pH. Một sự lựa chọn khác là, dung dịch có thể được hóa già một cách đơn giản tại nhiệt độ cao. Matijevic chỉ ra rằng phương pháp này tái tạo ra các hạt đồng dạng, nhưng nó cũng rất nhạy với các yếu tố như nồng độ muối, độ pH, tính chất của anion và nhiệt độ. Hình 1.16 cho thấy các ví dụ về các hạt điều chế theo cách này có kích cỡ rất đồng nhất, mặc dù không nhất thiết phải là hình cầu. Chú ý rằng các hạt này được phát triển trong các dung dịch rất loãng. Phương pháp này không bị hạn chế cho các hạt có một kiểu ion kim loại. Ví dụ như, ferit (≤2% Sr) có thể chế tạo bằng cách hóa già dung dịch của $FeCl_2$ và $SrCl_2$; các hạt có hình lập phương có kích cỡ phân bố hẹp và kích cỡ trung bình vào giữa 0,08 và 0,5μm.



Hình 1.16. (a)-ảnh TEM của hạt nhôm hydroxit, (b)-ảnh SEM của hematite α-Fe_2O_3, (c)-boehmite α-AiOOH, (d)-ảnh SEM của alunite $Fe_3(SO_4)_2(OH)_5.H_2O$

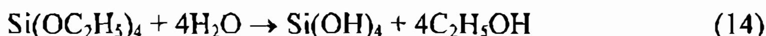
Một cation đã biết có thể tạo ra các hình thái học hạt khác nhau phụ thuộc vào các điều kiện phát triển. Anion sử dụng trong dung dịch cũng khá quan trọng, như cho thấy khi so sánh các phần a và c trong hình 1.16. Một ví dụ nổi bật khác về tác động của anion là việc quan sát thấy chromium hydroxide phát triển như các hạt hình cầu vô định hình từ các dung dịch có chứa các ion sulfate hoặc phosphate, nhưng không có hạt phát triển từ các dung dịch có chứa các ion chloride, nitrate hoặc acetate. Matijevic cho rằng các ion như sulphate hay phosphate có thể thúc đẩy trùng hợp bằng cách kết hợp với các phức oxide chứa nước. Các phức trùng hợp có khuynh hướng tạo thành các hạt vô định hình, trong khi đó các phức riêng rẽ (như trong sulfate sắt III) kết tinh. Việc thủy phân hóa cưỡng bức đôi khi tạo ra các hạt tinh thể hình cầu (ví dụ như TiO_2 dưới

dạng rutile, Fe_2O_3 dưới dạng hematite như trong hình 1.16 b). Việc không tạo thành mặt trong các trường hợp như vậy được coi là do các hạt cầu được làm từ các tinh thể nhỏ hơn nhiều (ví dụ như các tinh thể 4 nm trong các hạt cầu hematite).

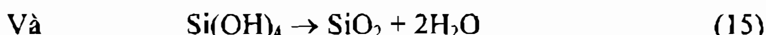
Một phương pháp ứng dụng rộng rãi khác để chế tạo các đơn cầu (monosphere) là phân ly nhiệt các phức làm từ các ion kim loại có các tác nhân chelat (chelating agent) như triethanolamine, nitrilotriacetic acid, và (ethylenedinitrilo) tetraacetic acid. Các ion bị kìm được hòa tan trong một dung dịch bazơ mạnh nên chúng bị thủy phân tại tốc độ được xác định bằng tốc độ phân ly phức. Phương pháp này cho phép phạm vi của điều kiện thí nghiệm rộng hơn thủy phân cưỡng bức, bao gồm việc cho vào các tác nhân oxy hóa hoặc tác nhân khử, và điều chỉnh tốc độ phản ứng thông qua việc lựa chọn tác nhân chelat (chelating agent). Phương pháp này cũng cần dung dịch loãng; ví dụ như, để thu được sự phân bố kích cỡ hạt barium titanate hẹp thì nồng độ của tiền chất titanium (là titanium isopropoxide) cần phải $< 0{,}02$ M.

Bên cạnh sự đa dạng của các oxide một thành phần (ví dụ như Fe_2O_3, CuO, V_2O_5, ZnO), phương pháp này còn được áp dụng để tạo ra các hạt composite cũng như một số loại phi oxide. Garg và Matijevic, đã phủ các hạt từ hình thoi bằng chromia, đã dẫn chứng rất nhiều ví dụ khác về các hạt có lõi là một thành phần được bọc vỏ là thành phần khác. Các hạt kim loại (ví dụ như Ni) được chế tạo bằng cách cho thêm tác nhân khử như hydrazine vào dung dịch. Các hạt sulfide cadmium được phát triển bằng cách phân ly chậm thioacetamide (TAA) trong dung dịch của cadmium nitrate (0,0010 M $Cd(NO_3)_2$ + 0,0050 M CH_3CSNH_2 tại độ pH 0,75 ở 26°C trong 36 giờ). Các hạt có hình cầu có đường kính trung bình là 1μm. Các selenide và sulfide hỗn hợp được điều chế bằng cách sử dụng TAA và selenourea. Các hạt phosphate sắt III có thể điều chế được bằng cách hóa già một dung dịch rất loãng của perchlorate sắt III (0,00080 M) và phosphoric acid (0,030). Rất nhiều ví dụ khác được Sugimoto đưa ra.

Một phương pháp sử dụng rộng rãi để điều chế các hạt cầu silica đơn phân tán được Stober, Fink, và Bohn phát triển, đó là thủy phân tetraethyl- orthosilicate (TEOS) trong một dung dịch bazơ gồm nước và rượu. Các phản ứng thủy phân và ngưng tụ được trình bày như sau:



$$Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH \quad (14)$$

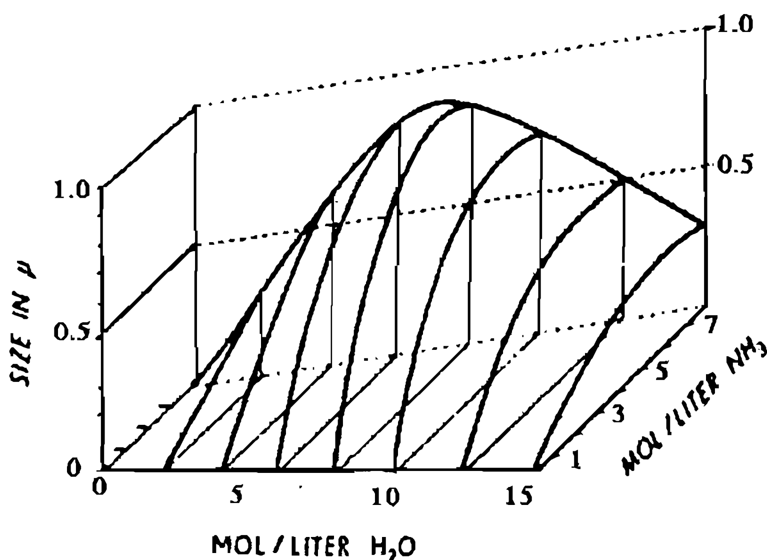


Và $$Si(OH)_4 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O \quad (15)$$

Trên thực tế, thủy phân và ngưng tụ xảy ra đồng thời. Mục đích của việc viết ra các sơ đồ phản ứng này là muốn chỉ ra rằng lượng nước hóa học lượng pháp để thủy phân là 4 mol cho mỗi mol silicon alkoxide, hay 2 mol nếu ngưng tụ kết thúc. Tuy nhiên, trong điều chế hạt thì tỷ lệ nước/TEOS thường là lớn hơn 20/1 và độ pH rất cao, và cả hai yếu tố

này đều thúc đẩy ngưng tụ. Điều này thúc đẩy tạo thành các cấu trúc đặc sít, hơn là các mạng polymer mở rộng của các loại thường tìm thấy trong các gel dẫn xuất alkoxide.

Khi thực hiện bằng SFB, rượu, ammonia và nước được trộn lẫn, sau đó bổ sung TEOS, tạo thành ánh opan nhìn thấy được trong vòng ~10 phút. Các ví dụ về các hạt tạo thành được trình bày trong hình 1.16; thông thường <5% các hạt khác biệt khoảng 8% so với kích cỡ trung bình. Kích cỡ hạt phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng, như cho thấy trong hình 1.17. Tác động của các điều kiện phản ứng lên kích cỡ hạt đã được các nhóm khác nghiên cứu sâu đều cho kết quả tương tự.



Hình 1.17. Sơ đồ biểu diễn sự phụ thuộc kích thước hạt vào nồng độ

Với TEOS là nguồn silicon, kích cỡ trung bình lớn nhất mà có thể điều chế có cỡ phân bố hẹp là 0,7µm. Các hạt có đường kính ~2 µm có thể chế tạo bằng sử dụng tetrapentylorthosilicate, bằng cách cho thêm alkoxide sau khi các hạt đã tạo thành, hoặc bằng cách tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp. Nếu cần điều chế các hạt nhỏ (bán kính ~20-35 nm) có kích cỡ đồng dạng, có thể đưa Ludox® vào hỗn hợp phản ứng như là chất tạo nhân (nucleant).

Phương pháp này bây giờ đã được áp dụng cho các thành phần khác ngoài silica tinh khiết. Jubb và Bowen đã pha tạp các hạt cầu S_iO_2 với B_2O_3 ~2% bằng cách cho thêm boron alkoxide trong khi thủy phân TEOS. Muon giảm tốc độ nhiệt phân của hợp chất boron để tốc độ này có thể so sánh với

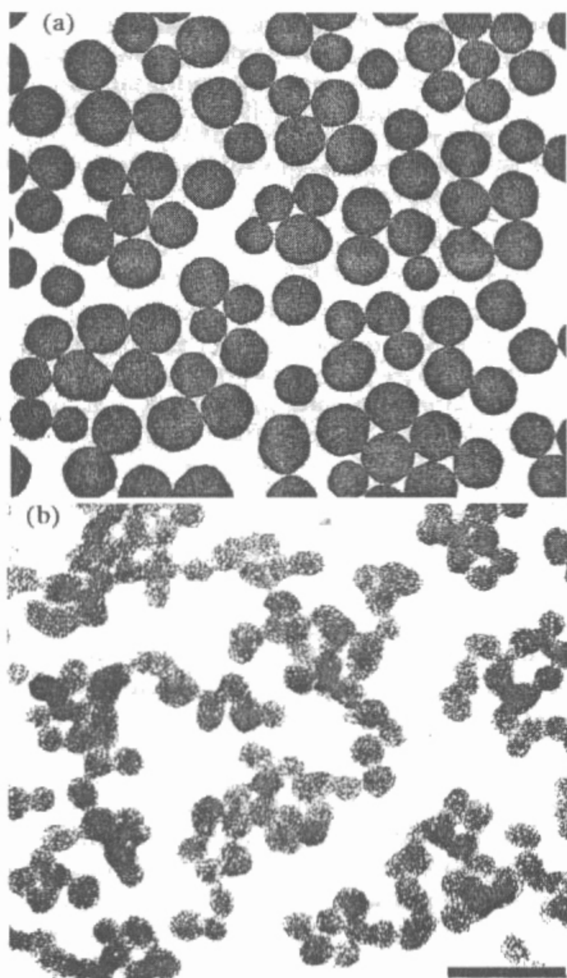
tốc độ của TEOS thì cần phải sử dụng một gốc alkoxy (tri-n-butyl borate) lớn hơn. Fegley và Barringer đã xem xét lại nghiên cứu của họ về điều chế các đơn cầu của SiO_2, TiO_2, ZrO_2, và ZeO_2-AlO_3 tinh khiết hoặc pha tạp từ alkoxide. Trong trường hợp sau thì alumina được cho vào như là bột (thông thường); mặt khác, tất cả các hạt có dạng phỏng cầu, submicron, đồng nhất, và vô định hình. Heistand và cộng sự đã dùng kẽm tert-butoxy để điều chế các đơn cầu ZnO có đường kính ~0,2.

Chất lượng (nghĩa là độ tròn và tính đơn phân tán) của các hạt điều chế bằng các phương pháp này dễ bị ảnh hưởng bởi các chất phản ứng và các điều kiện phản ứng. Ví dụ như, Fegley và cộng sự đã tìm ra rằng các hạt cầu đơn phân tán không kết tụ có thể điều chế từ Zr n-propoxide chứ không từ Zr isopropoxide; các đơn cầu zirconia làm ổn định bằng yttria được điều chế thành công bằng cách dùng ethanol là dung môi, nhưng tạo thành các hạt kết tụ nếu sử dụng isopropanol. Thậm chí Ogihara và cộng sự còn điều chế được các đơn cầu zirconia tốt hơn khi dùng Zr butoxide có ethanol là dung môi. Các kết quả tốt nhất thu được trong phạm vi thành phần nhỏ (gần 0,1 M alkoxide và 0,1-0,2 M nước) có tỷ lệ nước/alkoxide rất nhỏ (dưới hóa học lượng pháp). Tương tự, Ogihara và cộng sự đã tạo ra các đơn cầu Ta_2O_5 chất lượng cao từ Ta pentaethoxide trong ethanol, nhưng thu được các hạt hình quả tạ khi có butanol là dung môi. Trong trường hợp này tỷ lệ mol nước/ankoxide tốt nhất là ~5/1.

Mặc dù các dung dịch sử dụng trong kiểu xử lý SFB được chú ý nhiều hơn các dung dịch nghiên cứu bởi Matijevic và cộng sự, nhưng các dung dịch này vẫn quá loãng để chế tạo ra một lượng lớn các vật liệu thương mại. Tuy nhiên, tốc độ chế tạo về cơ bản có thể được tăng lên, và các hạt có cỡ phân bố hẹp này có thể được điều chế bằng các phương pháp công nghệ hóa học thông thường. Sự phát triển đặc biệt đáng quan tâm đó là việc khám phá ra rằng các hạt đioxit titan có thể được phát triển khi có hydroxypropyl cellulose hoạt động như là chất làm ổn định không gian trong khi phát triển, nhưng lại không gắn vào hạt. Điều này cho phép phát triển mà không kết tụ trong các dung dịch đậm đặc hơn.

II.2. Cấu trúc của hạt cầu

Các đơn cầu của các thành phần khác nhau điều chế bằng cách thủy phân alkoxide ("hạt cầu SFB") có một số đặc trưng vi cấu trúc giống nhau: (1) mật độ xương đo bằng phép tỷ trọng heli là <80% mật độ xương của oxide tương ứng; (2) diện tích bề mặt BET lớn hơn nhiều so với diện tích hình học tính toán từ đường kính hạt đo bằng TEM; (3) độ hụt trọng lượng khi đốt nóng là ~8-20%, phần lớn là nước, <1% trọng lượng các hạt sấy là



Hình 1.18. Ảnh TEM của hạt đã điều chế với kích thước hạt trong khoảng 8 – 200 nm

chất lắng hữu cơ. Mật độ xương thấp được chứng thực từ quan sát thấy các hạt silica co lại khoảng ~5% đường kính (tương đương với mật độ tăng lên 15%) khi bị bức xạ mạnh trong TEM. Fegley và Barringer cho rằng diện tích bề mặt lớn như vậy là do kết tủa mà tạo thành trên bề mặt của các hạt trong khi sấy, và chú ý rằng diện tích nhỏ hơn nhiều nếu dùng rượu để rửa thay cho nước. Tuy nhiên, mật độ xương thấp cho thấy rằng các lỗ xốp hiện diện bên trong các hạt, và các lỗ xốp này được quan sát thấy trong các đường đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp nitơ (nitrogen adsorption-desorption

isotherm) bởi Lecloux và cộng sự trong một nghiên cứu toàn diện về hạt cầu silica. Họ đã điều chế các hạt có đường kính trong khoảng từ 8-200 nm, một số hạt được trình bày trong hình 1.18. Thể tích riêng lỗ xốp tạo thành từ các vi lỗ xốp (nghĩa là các lỗ xốp có đường kính < 2nm) tăng lên từ ~2% độ xốp hoàn toàn ở các hạt 200nm tới ~50% ở các hạt nhỏ nhất. Khi các hạt cầu được nén thành các bản, họ thấy rằng sự chênh lệch giữa tổng diện tích bề mặt lỗ xốp và diện tích vi lỗ xốp bằng với diện tích hình học của các lỗ xốp giữa các hạt.

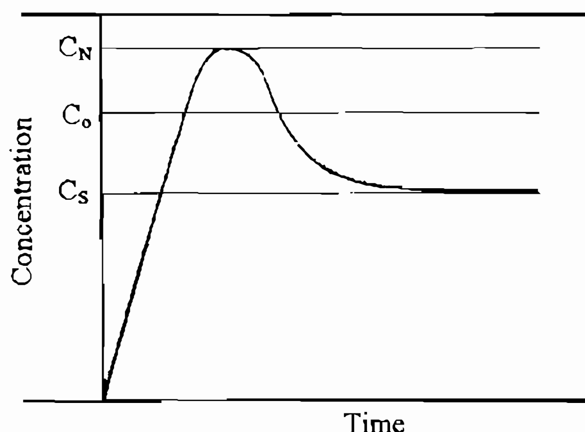
Van Helden và Vrij đã nghiên cứu các hạt cầu SFB (đường kính 110nm) bằng tán xạ ánh sáng và thấy rằng mật độ của hạt tăng lên khi nó phát triển, bắt đầu từ trạng thái xốp cao của các hạt 8nm trong hình 1.18b và phát triển thành các hạt lớn hơn có bề mặt không xốp, như trong hình 1.18a.

Bột ZnO do Heistand và cộng sự điều chế trên thực tế thấy rằng các hạt cầu 200nm được chế tạo từ các tinh thể có đường kính ~20nm. Diện tích bề mặt của các hạt cầu giảm hệ số 3 nếu dung dịch được làm già tại nhiệt độ phòng trong 19 ngày, chứng tỏ rằng quá trình hòa tan và tái kết tủa đang xảy ra. Quá trình này có thể giải thích cho việc thay đổi mật độ cùng bán kính quan sát được ở các hạt cầu silica: do phát triển tiếp tục nên trạng thái siêu bão hòa của dung dịch bị giảm, thúc đẩy các quá trình sắp xếp lại của các loại hạt. Kết quả là, độ xốp và diện tích bề mặt bị giảm xuống và mật độ tăng lên.

II.3. Cơ chế phát triển

Sự phát triển của các hạt đơn phân tán thông thường được giải thích dưới dạng học thuyết của LaMer và Dinegar. Khái niệm này được minh họa bằng sơ đồ trong hình 1.19: (1) trạng thái siêu bão hòa của các oxide chứa nước tăng lên liên tục (ví dụ như bằng cách thay đổi nhiệt độ hay độ pH) cho tới khi đạt nồng độ tới hạn CN, ở đó sự tạo nhân là rất nhanh; (2) sự kết tủa của các hạt làm giảm trạng thái siêu bão hòa dưới điểm C0, ở đó việc tạo nhân là không thể xảy ra; (3) các hạt nhân đã có tiếp tục phát triển cho đến khi nồng độ bị giảm xuống đến tính tan cân bằng CS. Bằng cách tạo ra các vụ nổ tạo nhân riêng lẻ (single burst of nucleation) mà dùng hết chất tan dư, có thể thu được kích cỡ hạt đơn; nếu các hạt nhân mới tạo thành trong quá trình phát triển thì tạo thành rất nhiều loại kích cỡ. Một khi đã tạo nhân thì tốc độ phát triển của các hạt có thể được điều khiển bằng dòng khuếch tán của các phân tử thành hạt, hoặc bằng tốc độ phản ứng ngưng tụ giữa hạt và chất tan. Động học của sự phát triển gây ra do các quá trình này đã được một số tác giả phân tích và thảo luận trong chuyên khảo của Nielsen.

Cơ chế này dường như không giải thích cho cấu trúc xốp và mật độ thấp của các hạt cầu mô tả trong phần trước. Nghĩa là, nếu sự phát triển xảy ra do khuếch tán các phân tử trên bề mặt hạt cầu thì một điều có thể trông đợi đó là hạt này không xốp. Trên thực tế, sản phẩm tự nhiên của cơ chế phát triển này dường như là các hạt tinh thể đa diện mà Matijevic đã mô tả. Tuy nhiên, vấn đề các oxide vô định hình thường thu được phản ánh sự thật là các phân tử có thể liên kết không thuận nghịch trên tiếp điểm với hạt và không thể thay đổi theo vị trí theo yêu cầu đối với cấu trúc tinh thể. Chỉ khi nào liên kết này là đủ yếu cho phép các phân tử tái hòa tan và tái liên kết thì có thể phát triển được tinh thể. Điều này có khả năng xảy ra nhiều hơn trong dung dịch nước loãng hơn là trong các dung dịch rượu hoặc đậm đặc của các chất sử dụng trong quá trình SFB.



Hình 1.19. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa nồng độ và thời gian trước và sau khi tạo nhân

Jean và Ring đã nghiên cứu động học của sự phát triển các đơn cầu đioxit titan (điều chế bằng thủy phân tetraethoxytitanate) và thấy rằng các dữ liệu phù hợp với đường cong lý thuyết khi phát triển có điều chỉnh khuếch tán. Tuy nhiên, hệ số khuếch tán xác định từ dữ liệu phù hợp là ~10-9 cm2/s, phù hợp với trật tự của hệ số khuếch tán Brown đối với hạt có đường kính ~4µm, lớn hơn gấp 10 lần so với sự phát triển hạt! Sự trái ngược này được coi là do tác dụng làm chậm của dòng nước bên ngoài sinh ra do phản ứng ngưng tụ. Sau đó Dirksen và Ring giải thích lại các kết quả này gắn với sự kết tụ của các hạt sơ cấp.

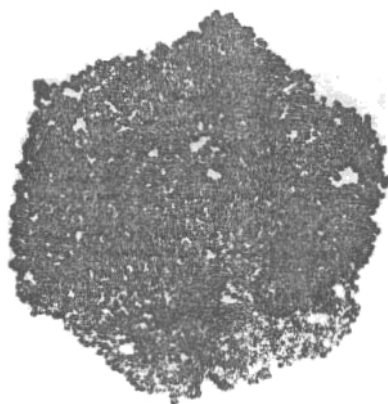


Hình 1.20. Ảnh TEM của các hạt cầu lớn có bề mặt nhám và các hạt nhỏ đang kết tụ

Bogush và Zukoski đã tiến hành nghiên cứu toàn diện về động học phát triển của các hạt cầu silica theo quá trình SFB. Họ đã tính toán tốc độ tạo nhân đối với các điều kiện phát triển ứng dụng trong các thí nghiệm của họ và thấy rằng nồng độ của silica trong dung dịch duy trì trên Co (xem hình 1.19) trong suốt quá trình phản ứng. Vì vậy, các hạt nhân cần phải được tạo ra liên tục, và thu được phạm vi kích cỡ hạt rộng, căn cứ theo học thuyết của LaMer và Dinegar; tuy nhiên, hạt cầu là đơn phân tán. Động học phát triển phù hợp với đường cong lý thuyết đối với phát triển điều chỉnh bằng khuếch tán, nhưng hệ số khuếch tán là ~10-12 cm2/s, tương ứng với khuếch tán Brown của một hạt có đường kính một milimet! Hơn nữa, động học này cũng phù hợp do lý thuyết về phát triển hạt được điều chỉnh bằng phản ứng bề mặt. Các nghiên cứu sâu hơn đã chứng minh rằng nó diễn ra liên tục trong quá trình phát triển của đơn cầu. Bằng chứng ấn tượng nhất chống lại học thuyết phát triển cổ điển là

ảnh điện tử cho thấy sự tồn tại song song của các hạt cầu lớn có bề mặt nhám và một lượng lớn các hạt rất nhỏ mà dường như đang kết tụ (xem hình 1.20).

Cơ chế phát triển này không bị hạn chế cho silica. Các ảnh như hình 1.20 cho thấy rằng các đơn cầu oxide sắt cũng phát triển bằng kết tụ các hạt nhỏ hơn, có các hạt cầu to nhất xuất hiện gần điểm đẳng điện của oxide. Pigment oxit titan, điều chế bằng thủy phân titanium sulphate, gồm các hạt cầu có đường kính 0,2-0,5μm, nhưng các hạt cầu được tạo thành từ các tinh thể 6-8nm. Feri oxit có một kiểu phát triển rất đáng chú ý, trong đó kết tụ tạo ra các hạt sáu cạnh đồng nhất cấu thành từ các tinh thể rất nhỏ, như trong hình 1.21. Chúng là các crystalloid của loại được trình bày trong hình 1.11. Tính chất tương tự cũng được quan sát thấy đối với oxit sắt III. Murphy và cộng sự cho thấy rằng sản phẩm khi thủy phân muối sắt III là một cation phức hình cầu có đường kính 1,5-3nm; các hạt sơ cấp này liên kết tạo thành thanh có hai đến bốn hạt cầu. Trong khi hóa già các thanh này có thể phát triển dài tới 20nm và dày 3nm, và các hạt cầu riêng rẽ thì không thể phân biệt được do hòa tan và tái kết tủa. Để kết tụ tạo thành các hạt cầu hoàn chỉnh thì phải có đủ lực đẩy tầm ngắn cho phép các hạt lắng thành cấu hình (configuration) có năng lượng thấp nhất, như trong giọt tụ. Để tạo thành các mạch đa diện, cũng cần phải có tính không đẳng hướng trong lớp đôi lực đẩy.



Hình 1.21. Ảnh TEM của các hạt kết tụ hình 6 cạnh cấu thành từ các tinh thể nhỏ

Vì vậy, cơ chế hợp lý nhất để phát triển các đơn cầu là các hạt nhỏ tạo nhân và kết tụ. Các hạt sơ cấp phát triển có thể tuân theo các mô hình cổ điển, nhưng việc kết tụ thành các giọt tụ lớn hơn hay khối đa diện có thể được mô tả bằng phương trình Smoluchowski. Điều này có thể giải thích không chỉ động học của sự phát triển, mà còn giải thích cả cấu trúc gồ

ghề hơn, cũng như là giải thích cho diện tích bề mặt lớn và mật độ xương thấp mà đã đo được. Việc mật độ tăng lên cùng với bán kính hạt và độ xốp giảm trong các hạt cầu lớn hơn cho thấy rằng sự sắp xếp lại ở thang phân tử là đồng thời với sự kết tụ và diễn ra nhanh hơn do sự siêu bão hòa bị giảm.

III. Các phương pháp khác điều chế hạt nano

III.1. Sol khí

Sol khí là sự phân tán keo của các hạt chất lỏng trong hơi. Các sol khí có thể được sử dụng để điều chế nhiều bột oxit theo nhiều cách. Ví dụ như, một sol nước có thể được phun vào rượu, ở đó các giọt sol khí đông lại tạo ra các hạt cầu. Sau đó đốt nóng tạo ra các hạt cầu oxide đặc hoàn chỉnh mà kích cỡ của chúng phụ thuộc vào nồng độ của sol ban đầu. Schwartz và cộng sự đã điều chế bột titanat chì lantan zirconat bằng cách phun một dung dịch muối vào amoni hydroxide và sau đó sấy phun bột thu được tạo ra các hạt cầu đồng nhất có đường kính 0,5-2 µm. Trong các thành phần phức hợp như vậy các sol khí rất thuận lợi do mỗi giọt là một bình phản ứng, và không xuất hiện tính không đồng nhất ở kích thước lớn hơn kích cỡ của giọt.

Một phương pháp sol khí được áp dụng rộng rãi, thường được biết đến là phân ly bay hơi dung dịch (EDS), đó là phun dung dịch muối vào một lò đốt, ở đó các giọt được sấy khô và muối phân tách thành oxide. Nhiệt độ phân tách cân bằng của muối thông thường ở dưới 550°C, nhưng phản ứng này có thể diễn ra hoàn toàn ở nhiệt độ cao hơn nhiều trong khi bay hơi do bốc cháy (flash-evaporation); nhiệt độ lò đốt đối với EDS thông thường là ~900-1000oC. Phương pháp này bây giờ được ứng dụng trong phạm vi công nghiệp. Dell thấy rằng các dung dịch mà có thể đông lại (ví dụ như, các dung dịch Al_2O_3 hoặc Fe_2O_3) có xu hướng tạo thành các vỏ rỗng, trong khi các dung dịch mà không thể tạo thành vỏ rỗng (ví dụ như NiO, CoO) sinh ra các hạt cầu đặc. Tuy nhiên, sự tổng quát này có thể không chắc chắn do các vỏ có thể được tạo thành từ cặn kết của muối kết tủa cũng như là từ các lớp gel. Gardner và cộng sự tìm ra rằng EDS tạo ra các lớp vỏ và các mảnh vỏ MgO, NiO, và ZnO khi sử dụng dung dịch nước nitrate, nhưng khi phân tích dung dịch acetate thì tạo thành các hạt oxide đặc. Trong trường hợp thứ hai, họ cho rằng sự oxi hóa tỏa nhiệt của vật liệu hữu cơ đã phá vỡ lớp vỏ, cho nên các hạt thu được (đường kính 0,1-0,3 µm) có các mảnh vỏ nhỏ (lúc đầu là 1-3 µm). Trong một trường hợp khác, các hạt là đa tinh thể với kích cỡ hạt là từ 15-34 nm. Cần chú ý rằng các lớp vỏ rỗng đôi khi là sản phẩm cần thiết để sử dụng như bia đỡ (target) trong làm nóng chảy laser.

Visca và Matijevic đã thực hiện một sự thay đổi nhỏ ở phương pháp này. Họ đưa một dòng khí qua hơi AgCl để ngưng tụ hạt nhân và sau đó đưa sol khí này lên một lớp màng titanium ethoxide (hay isopropoxide hoặc chloride). Hơi của hợp chất titanium ngưng tụ lại trên các hạt nhân AgCl; các giọt sau đó được thủy phân tại < 100°C trong buồng chứa hơi nước và sau đó được đốt nóng tới ~150°C để kết thúc phản ứng. Các hạt đioxit titan vô định hình thu được gần như đơn phân tán với kích cỡ hạt trung bình trong khoảng từ 0,06 tới 0,6 μm. Phương thức tương tự cũng được sử dụng để điều chế các hạt chứa các oxide hỗn hợp như TiO_2-SiO_2. Mayville và cộng sự đã áp dụng cách thức này để điều chế các hạt đioxit titan có lớp phủ polyurea dày tới 0,25 μm, tạo ra một lớp chắn không gian khi các hạt này tiếp theo đó bị phân tán. Họ cho sol khí của đioxit titan vào buồng chứa hơi hexamethylenedi-isocyanate; hơi này ngưng tụ trên các hạt và sau đó được trùng hợp bằng phơi vào hơi của ethylenediamine. Độ linh động điện di của các hạt được phủ là bằng với độ linh động của các hạt tinh khiết. Điều này khiến có thể điều chế được các sol khí đơn phân tán ở tốc độ nhanh mà không phải gieo mầm kết tinh bằng cách dùng một vòi phun được thiết kế thích hợp, nhưng điều này vẫn chưa được chứng minh bằng thực nghiệm.

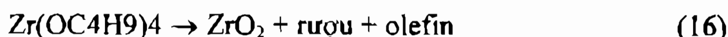
Thay bằng sử dụng lò đốt như nguồn nhiệt, dung dịch muối có thể được phun vào ngọn lửa hay plasma. Dell thấy rằng các hạt cầu đặc được tạo thành khi sol khí được hướng vào ngọn lửa propane. Trong trường hợp đó, nhiệt độ là đủ cao để nung kết nhưng không làm bay hơi oxide. Tuy nhiên, plasma tần số vô tuyến sinh ra nhiệt độ ~ 8000K, nên dung dịch phân ly thành các phân tử và bột thu được không phụ thuộc vào kích cỡ giọt trong sol khí ban đầu. Ví dụ như, Kagawa và cộng sự đã điều chế hạt MgO có đường kính từ 16-44 nm bằng cách phun dung dịch nitrate vào plasma argon. Phương pháp này đã được dùng để chế tạo nhiều loại oxide một và nhiều thành phần, nhưng cần cẩn thận để tránh tôi plasma.

III.2. Các phương pháp pha hơi

Các bột có thể điều chế bằng oxy hóa, khử, phân tách hay các phản ứng hóa học khác, dùng nhiệt độ cao tạo ra bằng lò đốt, laser, chùm điện tử, plasma hay ngọn lửa. Ưu điểm của các phương pháp pha hơi là sản phẩm có độ tinh khiết cao do dễ dàng làm sạch các chất phản ứng và không bị nhiễm bẩn do tiếp xúc với bình chứa; kích cỡ hạt nhỏ (điển hình ≤ 1μm); tính đồng nhất do trộn ở thang nguyên tử trong pha hơi; và khả năng điều chế các thành phần phi oxide (nonoxide composition). Các phương pháp này, một số là rất quan trọng về mặt thương mại, được nói ngắn gọn ở đây. Các phương pháp được tổ chức căn cứ theo nguồn nhiệt sử dụng. Việc sử dụng bột tạo bằng pha hơi để điều chế gel.

III.2.1.Lò đốt

Mazdiyasni và đồng nghiệp từ lâu đã chủ trương sử dụng các tiền chất kim loại hữu cơ, bao gồm alkoxide, acetylacetonate (acac) và trifluoro- acac để điều chế các oxide tinh khiết. Ví dụ như, có thể điều chế zirconia bằng cách phân tích zirconium tert- butoxide trong lò đốt ở 325 tới 500°C trong môi trường nitrogen:



$$Zr(OC4H9)4 \rightarrow ZrO_2 + \text{rượu} + \text{olefin} \quad (16)$$

Loại phản ứng này, trong đó một phân tử bị phá vỡ ở nhiệt độ cao, được gọi là nhiệt phân. Sản phẩm của phương trình 16 là zirconia tinh thể có kích cỡ hạt trung bình 5 nm và không có hạt nào lớn hơn 30 nm.

Sự oxy hóa các hợp chất halide, ví dụ như:



$$SiCl_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 2Cl_2 \quad (17)$$

thu được các kết quả tương tự. Tại 1200°C phương trình 17 sinh ra các hạt dưới dạng hạt cầu vô định hình có đường kính từ 15-100 nm. Diện tích BET cao cho thấy rằng các hạt là xốp hoặc gồ ghề. Oxy hóa $AlBr_3$ tại 950 tới 1200°C sinh ra các hạt alumina không xốp kích cỡ 35-300 nm. ứng dụng thương mại quan trọng nhất của phản ứng loại này là sản xuất pigment đioxit titan với quy mô hàng trăm ngàn tấn mỗi năm. Bột thu được là đẳng trục (aquiaxed) và gần như đơn phân tán, có kích cỡ hạt sơ cấp là ~ 0,25 micron.

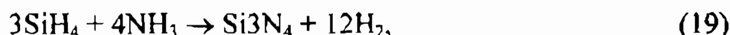
III.2.2. Laser

Haggerty và cộng sự đã phát triển khoa học và công nghệ bằng cách dùng laser để tạo ra bột gốm. Laser carbon-dioxide tạo ra một chùm sáng cực mạnh có bước sóng ~10,6 μm, chùm sáng này bị hấp thu mạnh bởi nhiều loại phân tử. Vì vậy, chùm sáng này kích thích nhiệt các phân tử theo cùng cách như các khí trong lò đốt nóng. Tuy nhiên, không giống như lò đốt hay ngọn lửa, khu vực nóng của laser là rất nhỏ và tốc độ đốt nóng là rất cao (~106°C), nên việc tạo nhân xảy ra đột ngột và điều này khiến cho cỡ phân bố hạt không rộng. Haggerty đã điều chế các hạt silicon kim loại bằng nhiệt phân silane:



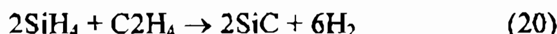
$$SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2, \quad (18)$$

silicon nitride bằng phản ứng của silane với ammonia:



$$3SiH_4 + 4NH_3 \rightarrow Si3N_4 + 12H_2, \quad (19)$$

và silicon carbide bằng phản ứng của silane với ethylene:



$$2SiH_4 + C2H_4 \rightarrow 2SiC + 6H_2 \quad (20)$$

Thông thường, hạt lớn nhất là lớn hơn ~3 lần so với hạt nhỏ nhất, và kích cỡ hạt trung bình là 0,02-0,2 μm. Mặc dù các hạt có vẻ kết tụ khi

nghiên cứu bằng TEM, nhưng tán xạ ánh sáng từ sol cho thấy rằng các hạt không được liên kết với nhau. Các phép đo diện tích bề mặt và mật độ chứng tỏ rằng các hạt là không xốp.

III.2.3. Chùm điện tử

Một chùm điện tử có thể được sử dụng như là nguồn nhiệt để làm bay hơi oxide rắn, tạo thành hơi oxide ngưng tụ thành bột mịn. Tốc độ điều chế phụ thuộc vào áp lực hơi của oxide, mà áp lực này sinh ra từ năng lượng mà có thể tập trung trên vật liệu nguồn. Ramsay và Avery đã sử dụng phương pháp này để điều chế bột MgO, CaO, $Al2O_3$, SiO_2, ZrO_2, CeO_2 và $U3O_6$ không kết tụ. Các hạt khá nhỏ (<10nm), không xốp và có đặc tính nung kết tốt. Họ khẳng định rằng phương pháp này về hiệu suất là có thể so sánh với phương pháp plasma được thảo luận ở phần tiếp theo.

III.2.4. Plasma

Phillips và Vogt đã xem xét việc sử dụng plasma để tổng hợp bột gốm. Tất cả các phản ứng vừa thảo luận có thể được thực hiện trong plasma. Sự khác nhau ở chỗ nhiệt độ là cao (7-10000K) đến nỗi các chất phản ứng đều bị bay hơi, nên nhiều loại tiền chất khác nhau (bao gồm sol, bột, và dung dịch, ngoài hơi) được sử dụng. Trong plasma hồ quang một chiều, nhiệt được chuyển tới dòng khí bằng tiếp xúc vật lý với các điện cực, khiến sử dụng bột có hiệu quả hơn, nhưng cũng tạo ra nguy cơ nhiễm bẩn sản phẩm do vật liệu điện cực. Nhiệt độ ở các plasma là~15000K và vận tốc chiều trục (axial velocity) của khí là ~100 m/s. Plasma tần số vô tuyến (RF) đốt nóng dòng khí bằng tương tác điện từ, nên nguy cơ nhiễm bẩn được loại bỏ, nhưng hiệu suất thì chỉ bằng một nửa so với plasma hồ quang một chiều. Plasma RF sinh ra nhiệt độ~8000K và dòng khí chảy rối (turbulent gas stream) chuyển động~10m/s. Bình phản ứng hỗn hợp (hybrid reactor) sử dụng hồ quang một chiều sinh ra một dòng khí chuyển động nhanh để nạp vào plasma RF. Cách này làm giảm sự chảy rối của lưu lượng (discharge) RF và làm tăng nhiệt độ và vận tốc dòng. Tính không đồng nhất của các điều kiện trong khu vực phản ứng dẫn đến bột có nhiều kích cỡ hạt khác nhau, và thường có mức độ kết tụ cao.

Plasma đang được sử dụng để chế tạo ra nhiều loại vật liệu, rất nhiều trong số đó được mô tả trong công trình của Hamblyn và Reuben, và của Johnson. Như đã cho thấy trong các ví dụ ở bảng 1. 2, các sản phẩm bao gồm các kim loại điều chế bằng nhiệt phân halide, các oxide điều chế bằng oxy hóa halide, và rất nhiều loại phi oxide như carbide, nitride và boride. Bột có các hạt submicron, thường kết tụ, và hoặc là vô định hình hoặc kết tinh thành các pha không cân bằng.

Bảng 1.2. Các bột được chế tạo bằng các phản ứng hơi trong plasma

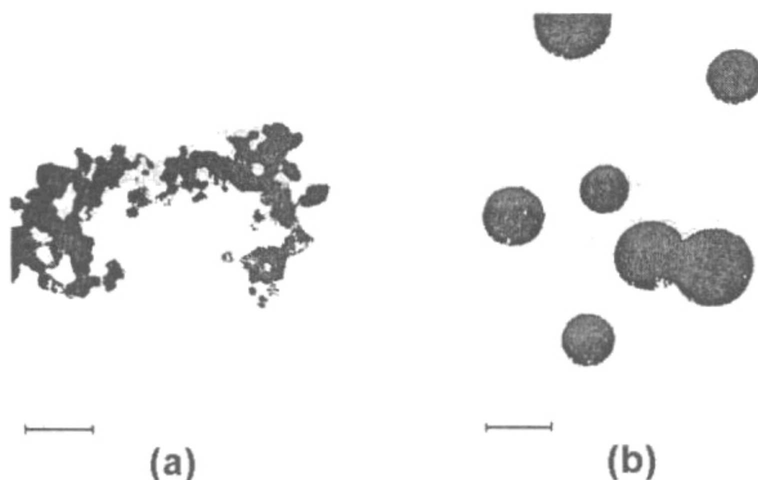
Phản ứng	Tiền chất	Sản phẩm	Tài liệu tham khảo
Oxy hóa	AlC_3	$Al2O_3$	HR
	TiC_{l4}	TiO_2	HR
	SiC_{l4}	SiO_2	HR
	AlC_{l3}, TiC_{l4}	Al_2O_3-TiO_2	J
	AlC_{l3}, CrC_{l3}	Al_2O_3-Cr_2O_3	HR
	$AlBr_3$, SiCl4	Al_2O_3-SiO_2	GM
	CrC_{l3}, TiC_{l4}	Cr_2O_3-TiO_2	BBL
	Zn	ZnO	HR
	Sb	Sb_2O_3	HR
	WO_3	WO_3	HR
	MoO_3	MoO_3	HR
Khử	$Al2O_3$, H_2, CH_4, CO	Al	HR
	SiC_{l4}	Si	HR
	SiH_4	Si	HR
	BC_{l3}	B	HR
Carbide	$SiC_{l3}CH_3$	SiC	HR, J
	BC_{l3}, H_2, CH_4	B4C	HR
	TaC	TaC	J
Boride	Ti, B	TiB_2	HR
	TiO_2, B	TiB_2	HR
	TiO_2, B_2O_3, C	TiB_2	HR
	ZrB_2, B_2O_3	ZrB_2	HR
Nitride	SiC_{l4}, NH_3	Si_3N_4	J
	B_2O_3, NH_3	BN	J

III.2.5. Oxy hóa cháy

Một phương pháp quan trọng về mặt thương mại để chế tạo các bột oxide là oxy hóa các halide trong ngọn lửa. Phương trình 17 được thực hiện trong ngọn lửa H_2/O_2 tạo ra bột silica, được bán với tên gọi Cab-o-Sil® (Cabot Corp.) và Aerosil® (Degussa). Vật liệu này đôi khi còn được gọi là silica hun khói. Đioxit titan và nhôm oxit cũng được điều chế theo phương pháp tương tự từ AlC_{l3} và TiC_{l4} bởi Degussa. Cũng loại phản ứng mà thực hiện trong ngọn lửa H_2/O_2 hay CH_4/O_2 được dùng để chế tạo ống dẫn sóng quang trong viễn thông. Thành phần của ống dẫn sóng này thông thường bao gồm silica, germania, và/hoặc phosphorous pentoxide, và tổng hàm lượng tạp chất (gồm các ion hydroxyl) cần phải ở mức phần tỷ (ppb) thấp. Mặc dù các halide phản ứng mãnh liệt với

nước tại nhiệt độ phòng, nhưng phản ứng oxy hóa vẫn nhanh hơn thủy phân tại nhiệt độ cao hơn do lửa.

Sự phát triển của các hạt trong lửa đã được Ulrich phân tích. Phản ứng xảy ra trong pha hơi, và các giọt lỏng của oxide tạo nhân nhanh chóng, sau đó đông tụ lại. Hình thái học của khối kết tụ phụ thuộc nhiều vào thời gian (residence time) trong lửa, như được minh họa bằng các hạt đioxit titan trong hình 1.22. Cả hai bột điều chế từ sự oxy hóa cháy $TiCl_4$, nhưng các hạt cầu lớn có thời gian trong lửa lâu hơn (mặc dù vẫn trong khoảng mili giây). Các hạt cầu không kết tụ trong hình 1.22b được coi là do sự đông tụ của các khối kết tụ của các loại trong hình 1.22a. Không tính đến thời gian cư trú (residence time), sản phẩm của oxy hóa cháy thông thường là các pha di căn (metastable phase): silica vô định hình, anatase, hơn là dạng rutile của đioxit titan; delta hay theta hơn là alpha, alumina. Thông thường các chất lỏng tôi nhanh khiến chúng kết tinh thành dạng biến đổi nhiệt độ cao của tinh thể, có thể là do cấu trúc của pha này gần giống với cấu trúc của chất lỏng mà từ đó nó sinh ra.



Hình 1.22. Ảnh TEM của TiO2 a) trước khi ngưng tụ b) ngưng tụ

Cấu trúc của khối kết tụ silica điều chế bằng oxy hóa cháy đã được nghiên cứu rất nhiều. Các kết quả mà Schaefer đã nghiên cứu cho thấy hình ảnh vật lý sau đây. Quá trình kết tụ ban đầu có dạng đường đạn (ballistic), có nghĩa là quãng đường tự do trung bình (mean free path) của các loại kết tụ là dài hơn khi so sánh với kích cỡ cụm. Các đường đi thẳng cho phép các monomer xâm nhập sâu vào bên trong các cụm đích, tạo thành cấu trúc tương đối đặc. Giai đoạn phát triển này tiếp tục cho đến khi các hạt đạt tới đường kính ~ 9 nm. Đối với các bột có diện tích

bề mặt lớn nhất (tương ứng với thời gian cư trú trong lửa rất ngắn) bề mặt của các hạt sơ cấp này rất gồ ghề. Thời gian cư trú lâu hơn cho phép bề mặt được nhẵn hơn do dòng nhớt. Một khi do phát triển các hạt to hơn khi so sánh với quãng đường tự do trung bình, thì đường đi (trajectory) chuyền từ dạng đường đạn (ballistic) thành dạng Brown. Đường đi quanh co của các hạt chuyển động theo kiểu Brown thúc đẩy việc gắn cụm đến (incoming cluster) vào cụm đích (target cluster), tạo thành cấu trúc fractal có nhiều nhánh trong hình 1.22a.

Sự giải thích này là dựa trên tính chất tán xạ của huyền phù Cab-o-Sil® (khảo sát bằng ánh sáng khả kiến và SANS) và Aerosil® (khảo sát bằng ánh sáng khả kiến và SANS). Như minh họa trong hình 11, ở độ dài nhỏ nhất (<a_2) độ dốc của đồ thị cường độ tán xạ cho thấy bản chất của các hạt sơ cấp. Đối với hầu hết các mẫu, độ dốc là gần −4, chứng tỏ rằng các hạt rất nhẵn và phi fractal, nhưng đối với các bột có diện tích bề mặt lớn nhất (~400m2/g) thì độ dốc nhỏ hơn, chứng tỏ rằng các hạt gồ ghề hơn. ở độ dài lớn hơn, độ dốc của đồ thị đạt tới ~-1,8, đó là tính chất phát triển kích thước fractal do các cụm kết tụ bị giới hạn bởi khuếch tán. Các kết quả tương tự cũng thu được trong tất cả các nghiên cứu này: giao điểm (a_2) rất gần với kích cỡ hạt sơ cấp đo bằng TEM, và kích thước fractal của các cụm trong khoảng từ ~1,7 đến ~2,0 đối với tất cả các vật liệu đã nghiên cứu. Ramsay và Scanlon lưu ý rằng kích thước fractal của sol giảm xuống trong các điều kiện pH làm tăng điện tích bề mặt trên hạt. Rõ ràng là, khi lớp chắn lực đẩy nhỏ thì các cụm có thể xâm nhập đến mức độ nào đó, làm tăng mật độ biểu kiến và tăng kích thước fractal.

III.3. Các phương pháp dung dịch khác

Rất nhiều phương pháp đã được tìm tòi nghiên cứu để điều chế bột. Các nghiên cứu của Johnson, của Turova và Yanovskaya đã mô tả rất nhiều, mặc dù chỉ một số được trích dẫn ở đây.

Nếu một oxide nhiều thành phần được làm từ một dung dịch muối thì cần phải ngăn chặn sự chia tách của các muối khác nhau (điều này chắc chắn khác với tính tan) trong khi sấy. Một số phương pháp dựa trên ý tưởng bẫy (trapping) các muối kết tủa trong một matrix hữu cơ. Pechini đã lấy được bằng sáng chế cho phương pháp điều chế các bột đa thành phần chứa các oxide Ti, Nb, hoặc Zr bằng cách hòa tan các oxide chứa nước hoặc các alkoxide cùng nhau với rượu polyhydroxy và một tác nhân chelat (chelating agent), ví dụ như citric acid. Đốt nóng để loại bỏ dung môi sinh ra một nhựa vô định hình, nhựa này có thể phân tích bằng nhiệt thu được bột oxide đồng nhất; nhựa này cũng có thể được dùng trên chất nền như là lớp màng có độ dày 0,3-0,5 µm. Ví dụ như, có thể điều chế strontium titanate bằng cách đốt nóng ở 150oC tạo thành nhựa, đốt

thành than ở 250°C, sau đó nung ở 700°C tạo thành bột kết tụ, nhưng đồng nhất. Phương pháp tương tự đã được dùng để điều chế bột hóa học lượng pháp của barrium titanate, zirconia pha tạp yttria, và **La2NiO4**. Bột **La2NiO4 là** vô định hình sau khi nung trong không khí ở 400°C, nhưng là tinh thể nếu môi trường là oxy (có lẽ là do sự oxy hóa tỏa nhiệt làm tăng nhiệt độ thực của bột lên trên nhiệt độ của lò đốt). Bột kết tụ có kích cỡ tinh thể ~10 nm. Marcilly và cộng sự đã dùng một phương pháp tương tự để điều chế rất nhiều oxide đa thành phần. Dell điều chế hạt cầu bằng cách cho polysaccharide 1-5% vào dung dịch nước muối và nhỏ giọt dung dịch này vào dung dịch NaOH hoặc NH4OH. Cách này tạo ra các giọt có các oxide kim loại chứa nước được gắn vào gel hữu cơ. Chất kiềm có thể được rửa đi mà không loại bỏ các oxide đã gắn vào, và chất hữu cơ có thể được đốt hết thu được bột oxide.

Một số phương pháp đã được phát triển để điều chế bột phi oxide trong dung dịch. Johnson và cộng sự đã điều chế sulfide bằng cách trộn một dung dịch alkyl kim loại trong toluene với một dung dịch toluene làm bão hòa bằng H_2S. Họ đã điều chế được bột ZnS kết tụ mịn từ ZnR_2, trong đó R là methyl, ethyl hoặc tert-butyl. Các kết quả tương tự cũng thu được với triethyl aluminum và diethyl magnesium. Ritter và Frase mô tả một phương pháp điều chế carbide và boride bằng cách trộn chloride kim loại và kim loại sodium trong dung môi không cực. Ví dụ như, titanium diboride được điều chế trong heptane ở 25 tới 160°C theo phản ứng sau:



$$10Na + TiCl4 + 2BCl3 \rightarrow TiB2 + 10NaCl \quad (21)$$

Khi đốt trong chân không tới 700°C socium chloride bốc hơi, còn lại bột boride tinh thể. Họ cũng đã điều chế SiC và B4C bằng phương pháp này.

IV. Phân tán hạt pyrogen

Trong phần này chúng ta thảo luận các phương pháp chế tạo gel từ huyền phù của các hạt được điều chế bằng oxy hóa cháy. Loại gel này được lựa chọn là do chúng sẽ có sự tương phản với các tính chất của các gel dẫn xuất. Ưu điểm của loại gel này là kích cỡ hạt (tiêu biểu ~0,05 - 0,2μm) thúc đẩy việc sấy khô mà không cần cracking, lại còn cho phép nung kết ở nhiệt độ vừa phải. Một số trong số các phương pháp này được thảo luận trong bài viết của Rabinovich về các phương pháp chế tạo thủy tinh bằng nung kết.

Ehrburger và cộng sự đã trộn Aerosil® trong nước, methanol và undecane ($C_{11}H_{24}$) để tìm ra được hàm lượng chất rắn tại đó gel hóa xảy ra tự phát. Vật liệu này là silica tinh khiết có cấu trúc tập hợp tương tự như cấu trúc trong hình 1.22a; một số loại đã được thương mại hóa, với

diện tích bề mặt lên tới ~200 m2/g. Họ thấy rằng các gel sinh ra khi thể tích của pha rắn trong huyền phù bằng với thể tích tap (thể tích chiếm được do bột xốp (loose powder) được lắc trong lọ khô). Các loại Aerosil® có diện tích bề mặt cao hơn, có các khối kết tụ đâm nhánh, tạo ra cấu trúc lấp đầy khoảng trống (và hóa keo) tại thể tích riêng thấp hơn. Ramsay và Avery thấy rằng khi phân tán các vật liệu đã sấy khô sinh ra các gel có độ xốp >70%, chứng tỏ rằng số tọa độ của các hạt trung bình là giữa 3 và 4; việc xếp chặt ngẫu nhiên có số tọa độ là ~8. Cấu trúc của các gel này không khác nhiều so với cấu trúc của các phôi tạo hình trước của ống dẫn sóng quang chế tạo bằng cách lắng đọng các hạt này trực tiếp từ ngọn lửa. Độ xốp cao của các gel này là thích hợp cho chế tạo cột sắc ký.

Rabinovich và cộng sự đã tạo gel từ silica Cab-o-Sil® tạo ra bằng đốt nóng trên lửa có diện tích bề mặt ~230m^2/g. Silica này được trộn với nước (đôi khi với axit boric, tạo thành thành phần B_2O_3-SiO_2) với nồng độ lên tới 40% trọng lượng (24% thể tích). Độ pH của nước giảm tới 2,7 có lẽ là do chlorine đã hấp thụ hóa học trên các hạt (mà các hạt này được tạo ra theo phương trình 17), cũng như là sự phân tách của các gốc acidic silanol. Sau 1 đến 2 giờ, huyền phù đặc này đã hóa keo tự phát, và đã bẻ gẫy thành các miếng khi sấy. Vật liệu này sau đó được đốt nóng tới 300-900°C, tiếp theo được tái phân tán trong máy trộn tốc độ cao, và được hóa keo và sấy lần thứ hai. Cấu trúc thu được được trình bày dưới dạng giản đồ trong hình 1.23

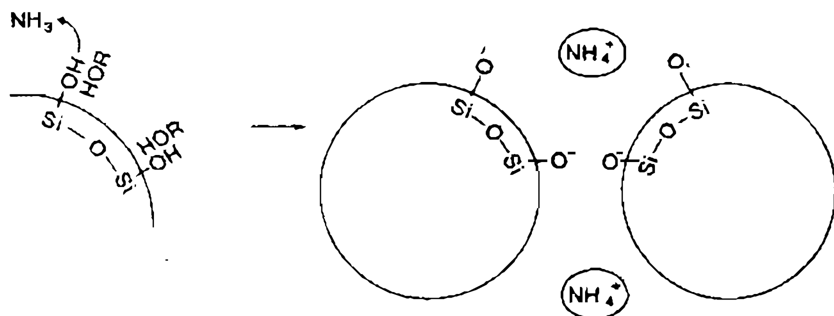


Hình 1.23. Cấu trúc tập hợp của Silica tinh khiết

Khối kết tụ tạo thành trong máy trộn có kích cỡ micron, giống với các lỗ xốp giữa các khối kết tụ; các lỗ xốp bên trong các khối kết tụ có kích cỡ tương đương với các hạt (13-20 nm). Việc sấy được thúc đẩy nhanh hơn do sự có mặt của các lỗ xốp lớn, điều này làm giảm áp suất mao dẫn mà áp suất này gây ra cracking có độ xốp của gel đã sấy là ~75%. Tuy nhiên, khi gel đã sấy được nung kết, các lỗ xốp nhỏ hơn nung kết trước, bẫy khí vào trong các lỗ xốp lớn hơn và khiến chất mềm đặc trở nên mờ đi. Mục đích trong nghiên cứu của họ là chế tạo vật liệu cho ống dẫn sóng quang, nên cần thiết phải loại bỏ hydroxyl dư (hydroxyl này hấp thụ ánh sáng có bước sóng sử dụng trong liên lạc viễn thông) bằng cách xử lý gel bằng khí chlorine ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên người ta thấy rằng chlorine tái sôi khi thủy tinh được đốt tới nhiệt độ đủ để kéo thành sợi (~2000oC). Vấn đề này được khắc phục bằng cách bổ sung fluorine vào dung dịch (HF hoặc NH_4F) và/ hoặc vào môi trường trong quá trình nung kết. Fluorine này thế chỗ các gốc Si-OH bằng Si-F, và liên kết Si-F rất mạnh đến nỗi nó không đứt gãy để gây ra việc sôi trở lại trong quá trình kéo sợi. Công trình này đã được Rabinovich nghiên cứu.

Scherer và Luong đã chế tạo gel bằng cách phân tán Aerosil OX-50® trong chloroform. Vật liệu này có đường kính hạt trung bình là ~55 nm (diện tích bề mặt BET là 50m2/g) và bao gồm các hạt cầu riêng rẽ (như trong hình 1.22b) hơn là các khối kết tụ fractal (như trong hình 1.22a). Các hạt này được phân tán bằng một lớp rượu hấp thụ (ví dụ như decanol) mà có thể tạo thành liên kết hydro với silanol trên bề mặt của hạt, tạo thành một lớp chắn không gian. Thông thường cần phải có các lớp chắn dày hơn nhiều, nhưng chiết xuất của chloroform và silica là gần như bằng nhau (điều này chứng tỏ rằng hằng số Hamaker của chúng là tương đương), nên lực hút Van der Waals là tương đối yếu trong hệ này. Họ đã điều chế được huyền phù chứa tới ~30% thể tích silica có độ nhớt ≤0,1 Pas. Sol được đổ khuôn và sau đó hóa keo bằng cách cho tiếp xúc với một bazơ như hơi ammoni. Cơ chế hóa keo, như minh họa trong hình 1.24, được coi là xảy ra do điện tích sinh ra bởi khử proton của gốc silanol: các ion ammonium dương hút các hạt tích điện âm lại với nhau, thắng cả lớp chắn lực đẩy yếu. Loại lực đẩy này được cho là có trong các dung môi không cực theo các tính toán của Feat và Levine. Các gel này có thể được sấy khô mà không cần cracking do chúng không giống với các gel được chế tạo bởi Rabinovich và cộng sự ở hai phương diện cơ bản: các lỗ xốp là tương đối lớn (kích cỡ giống với các hạt, ~60 nm); và sức căng bề mặt của dung môi là ~1/4 cao giống với của nước. Cả hai yếu tố này làm giảm lực mao dẫn (capillary forces) phát sinh trong khi sấy. Độ sốp của gel đã sấy là từ 50-70%, bị giảm đi do hàm lượng chất rắn của huyền phù tăng lên. Kích cỡ hạt phân bố hẹp cho phép thủy tinh được nung kết mà không cần phải bẫy bọt khí. Thủy tinh thu được được

sấy bằng xử lý chlorine mà không cần phải làm sôi trở lại, có lẽ là do nồng độ silanol ban đầu là rất thấp đến nỗi nồng độ còn lại của chlorine đã không vượt quá giới hạn tính tan (solubility limit). Thủy tinh đã nung kết có chất lượng tốt mà các sợi đã được kéo ra từ thủy tinh này có sự tắt dần quang học là < 4 decibel/ km tại bước sóng 0,83μm.



Hình 1.24. Sơ đồ minh họa cơ chế hóa keo

Claisen đã kết hợp các yếu tố tốt nhất của các quá trình vừa được mô tả. Ông đã làm ổn định Aerosil OX-50® trong huyền phù nước bằng cách dùng ammonium fluoride, thu được tới 50% thể tích chất rắn trong huyền phù có độ nhớt là 0,05 Pas. Phương pháp này không tạo ra các hạt có kích cỡ nhỏ khiến các gel bị cracking như các gel mà Rabinovich và cộng sự đã điều chế cũng như là các vấn đề nhiễm bẩn và độc luôn đi liền với các hệ không nước mà Scherer và Luong đã sử dụng. Fluoride làm tăng tính tan của silica trong nước, nên diện tích bề mặt của bột là giảm xuống từ giá trị ban đầu là 46 tới 39 m2/g ở dạng khô. Tính tan này dẫn đến chỗ thắt (neck) giữa các hạt phát triển tự nhiên, do silica lắng ở các khu vực có độ cong lõm. Các chỗ thắt này khiến cấu trúc bền hơn, cho phép khi sấy không phải cracking, nên một mẫu có độ dày 3 cm có thể được sấy trong rất nhiều giờ. Gel sau đó được xử lý bằng khí chlorine để loại bỏ hydroxyl trong quá trình nung kết, thu được hàm lượng OH cuối cùng là ~ 20ppb. Chất lượng của thủy tinh đã nung kết là rất tuyệt vời. Các mẫu đã được chế tạo bằng đổ khuôn, sau đó đùn ra và được lắng đọng điện di. Clasen đã công bố việc điều chế các hạt α-alumina có diện tích bề mặt là ~ 30m2/g (đường kính ~ 50nm) bằng cách oxy hóa cháy $AlCl_3$, nên phương pháp này có thể áp dụng để điều chế các vật liệu tinh thể.

Một phương pháp liên quan cũng đã được Toki và cộng sự tìm ra để chế tạo các bản, thanh và ống silica lớn chất lượng cao. Họ đã kết hợp Aerosil OX-50® với TEOS trong dung dịch rượu và hóa keo hệ này bằng cách thủy phân và ngưng tụ alkoxide; bột tạo ra khoảng một nửa hàm lượng silica, nửa còn lại là alkoxide. Gel silica được tạo ra do

alkoxide hoạt động như là chất liên kết, làm gel bền hơn đến nỗi không bị bẻ gẫy trong khi sấy. Pantano và cộng sự đã trộn Aerosil® với titanium alkoxide và tạo ra thủy tinh silicat đioxit titan có độ giãn nở nhiệt bằng 0. Các phương pháp này là tương tự với phương pháp của Shoup, ở đó các hạt keo kết lại với nhau do gel phát triển từ alkali silicate, và vi cấu trúc thu được là tương tự.

V. Kết luận

Các hạt sơ cấp phát triển trong các dung dịch có nước là không xốp, dường như là do tính tan của các oxide chứa nước cho phép hòa tan và tái kết tụ để tạo thành cấu trúc đặc. Quá trình này ít xảy ra trong các hệ không có nước, nên các gel phát triển trong các hệ rượu nhìn chung bao gồm các loại polymer hơn là bao gồm các hạt. Khi các hạt được tạo ra, chúng có khuynh hướng kết tụ do lực hút Van der Waals, trừ khi là lớp chắn (hoặc là tĩnh điện hoặc không gian) kết tụ được dựng lên. Sự sắp xếp của các hạt trong sol ổn định là tương tự với sự sắp xếp của các nguyên tử trong chất lỏng, tương ứng với sự xếp chặt ngẫu nhiên có số tọa độ ~ 8. Khi phá vỡ sự ổn định thì các khối kết tụ tạo thành có cấu trúc fractal, chiều của chúng phụ thuộc vào bản chất của các lực giữa các hạt (ví dụ như trường tĩnh điện dị hướng hoặc từ trường tạo ra các cụm có nhiều nhánh).

Các hạt đơn phân tán có thể được tạo thành bằng nhiều phương pháp khác nhau. Phương pháp cổ điển là nổ tạo nhân riêng lẻ tiếp sau đó là phát triển điều chỉnh bằng khuyếch tán dường như chỉ áp dụng được cho các hạt sơ cấp (<10 nm). Rõ ràng các hạt lớn hơn ~ 10 nm được tạo thành bằng cách kết tụ các hạt sơ cấp nhỏ hơn, nhưng vẫn chưa giải thích được tại sao các hạt các khối kết tụ như vậy lại trở nên có hình cầu hoàn toàn. Các hạt này nhìn chung là xốp và có khác nhau nội tại về mật độ, trở nên đặc nhất ở vùng ngoại biên. Điều này có thể phản ánh việc dễ dàng hòa tan và tái kết tụ hơn nhiều ở cuối quá trình phát triển, sau khi tình trạng siêu bão hòa của dung dịch giảm cho phép các cấu trúc đặc hơn phát triển.

Rất nhiều phương pháp khác để điều chế hạt đã được phát triển, phương pháp nhìn chung có thể ứng dụng nhiều nhất là các phương pháp pha hơi. Các hạt phát triển bằng tạo mầm và đông tụ, tạo thành các cụm phân nhánh cao có các chiều fractal là ~ 1,8. Tuy nhiên nếu thời gian cư trú ở nhiệt độ cao là đủ, thì các cụm sẽ đông tụ thành các hạt cầu đơn có đường kính tiêu biểu trong khoảng 0,05 đến 0,1μm. Các hạt loại này được phân tán, hóa keo, sấy và nung kết thu được thủy tinh silica có chất lượng cao dùng làm sợi quang trong liên lạc viễn thông.

Chương 2

CÔNG NGHỆ HẠT MICELL NANO

I. Một số khái niệm cơ bản

I.1 Hệ phân tán hạt Micell

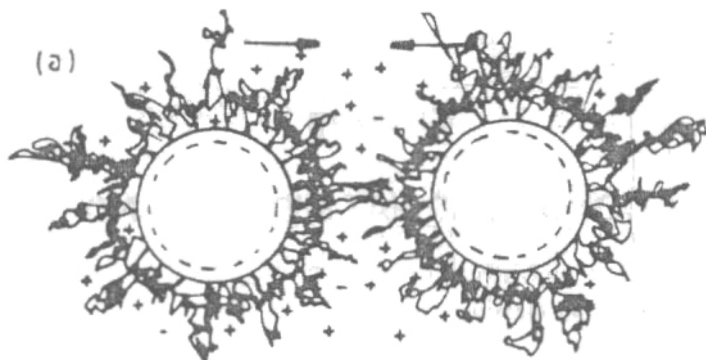
- Hệ phân tán là hệ bao gồm hai hoặc nhiều pha, trong đó có một pha liên tục và các pha khác là những tiểu phần (hạt) có kích thước nhỏ gọi là pha phân tán, phân tán đồng đều trong pha liên tục.

Ví dụ: Như hệ phân tán sữa tươi bao gồm những hạt sữa (micell) là pha phân tán, phân tán trong nước (pha liên tục).

- Cấu tạo hạt micell.

Thực nghiệm chứng tỏ rằng bề mặt các hạt keo luôn luôn tích điện. Chính nhờ tính chất này mà keo bền vững, khó va chạm vào nhau để tạo thành những cụm hạt lớn hơn, rồi keo tụ (sẽ trình bày kỹ ở phần tương tác bề mặt giữa các hạt micell). Một hạt micell bao gồm nhân, lớp stern, lớp khuếch tán. Nhân micell được tạo bởi tổ hợp nhiều phân tử hay nguyên tử. Nhân có cấu trúc rắn hoặc lỏng không tan trong môi trường phân tán. Trên bề mặt của nhân, một số ion trong dung dịch (pha phân tán) bị hấp phụ theo quy tắc hấp phụ chọn lọc. Các ion này được gọi là ion tạo thế. Xung quanh nhân có một lớp chất lỏng của môi trường phân tán thấm ướt bề mặt hạt keo với độ dầy σ. Lớp chất lỏng bám chắc với nhân keo và chuyển động theo nhân, như hình 2.1. Lớp này được gọi là lớp stern (xem lý thuyết hạt sol và gel, chương 1).

Bề mặt ngoài của lớp stern được gọi là bề mặt trượt. Bề mặt này phân chia pha phân tán và pha liên tục. Trong lớp stern có một số ion đối nằm cân bằng với các ion tạo thế hình thành nên một lớp Gouy (Gouy layer). Ngoài bề mặt trượt, còn có một số ion đối của ion tạo thế trong lớp khuếch tán và tạo ra thế điện động zeta (ξ) trên bề mặt trượt. Trong nhiều trường hợp bề mặt hạt keo tích điện không phải do hấp phụ các ion trong dung dịch mà do bản thân bề mặt hạt keo có các nhóm chức mang điện.



Hình 2.1. Mô hình hai hạt micell trong dung dịch.

I.2. Tính chất cơ bản của hệ phân tán hạt micell

Tính chất động học phân tử của dung dịch keo: Trong dung dịch phân tán, các hạt micell khuếch tán và chuyển động nhiệt không định hướng theo thuyết Brown. Tốc độ chuyển động của các hạt micell trong hệ phân tán nhỏ hơn nhiều so với tốc độ chuyển động của phân tử hoặc ion trong dung dịch thật. Tốc độ chuyển động của hạt micell được tính theo phương trình Einstein:

Tốc độ khuếch tán: VKT = D.dC/dx (1)

dC/dx : Biến thiên nồng độ theo hương khuếch tán x

$$D = R.T/6.\Pi.\ r.\eta.\ NA$$

Trong đó: D là hệ số khuếch tán

r: Bán kính hạt micell

N: Độ nhớt dung môi

R: Hằng số khí

T: Nhiệt độ Kenvin

Như theo phương trình 1: Hệ số khuếch tán D tỷ lệ nghịch với bán kính hạt nên nếu hạt Micell có bán kính gấp 100 lần bán kính phân tử thì tốc độ của nó giảm 100 lần.

Sự sa lắng của hạt Micell trong hệ keo

Các hạt Micell trong dung dịch keo ngoài chuyển động nhiệt brown, còn lực tác dụng của trọng lực. Khi các hạt keo có kích thước nhỏ, chịu lực hấp dẫn yếu nên bền vững không bị sa lắng. Khi hạt keo co cụm lại thành hạt lớn hơn và hiện tượng sa lắng hình thành. Tốc độ sa lắng của hạt keo được tính bằng công thức sau:

$$VSL = U.C = [V(d-d_0).g]/ B \qquad (2)$$

Trong đó: C là nồng độ của hạt micell trong dung dịch keo, B = 6.Pt. r.η.

r: Bán kính hạt keo

η: Độ nhớt dung dịch

d: Tỷ trọng của hạt micell

d_0: Tỷ trọng dung dịch và Pt: áp suất thẩm thấu

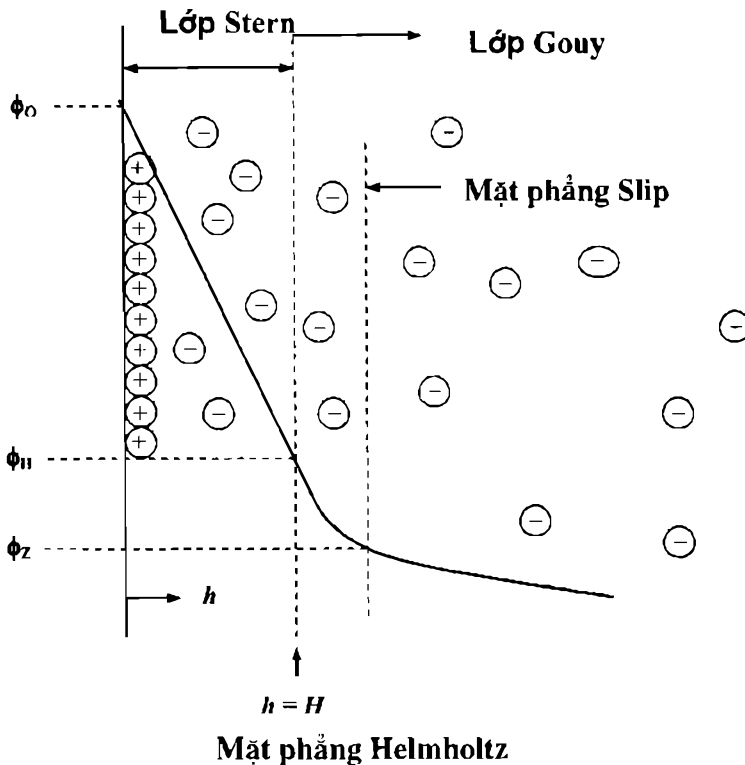
Độ bền của hệ phân tán hạt micell phụ thuộc vào hai yếu tố trọng yếu là sự khuếch tán và sa lắng. tuỳ theo tốc độ khuếch tán VKT và tốc độ sa lắng VSL mà:

Hạt Micll sa lắng khi VSL > VKT

Hệ phân tán cân bằng khi VSL = VKT

Hạt Micell bền vững VSL < VKT

I.3. Tính chất điện tích hệ phân tán Micell



Hình 2. 2. Sơ đồ cơ chế tích điện bề mặt lớp Stern và lớp Gouy

Thế điện động (zeta) ξ: Như đã trình bầy phân trên về cấu trúc hạt keo, thế điện động zeta (ξ) là hiệu điện thế giữa điểm trên bề mặt trượt (điểm đầu lớp stern) và điểm biên giới với lớp khuyếch tán Gouy (khi đó h = H)

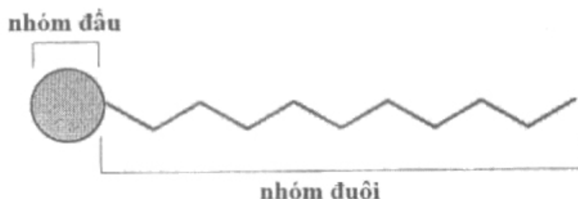
Trong sơ đồ trên thế điện động ξ (zeta) $(\Phi_Z - \Phi_H)$.

Đối với hệ phân tán Micell, độ dầy lớp khuếch tán càng lớn, thế điện động ξ (zeta) càng lớn và lực đẩy giữa các micell càng mạnh. Do đó độ bền phân tán các hạt micell càng cao. Khi nồng độ tăng lên, lớp khuếch tán càng ép lại và X giảm Đến khi X = 0 thì ξ = 0. Ở trạng thái e = 0 hạt Micell ở trạng thái đẳng điện (isoelectric point; IEP). Trong trạng thái đó, lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt bằng 0, nghĩa là khi mất đi yếu tố quan trọng làm bền hạt micell. Như vậy thế điện động zeta (ξ) có ảnh hưởng đến độ bền của hạt micell trong dung dịch phân tán. Hình 2.2

II. Chât hoạt động bề mặt

Chất hoạt động bề mặt là các phân tử có một đầu có cực và một đầu kia không cực. Các phân tử này được hấp phụ trên bề mặt phân chia pha, tạo ra:

a) Lớp vỏ solvat bảo vệ bề mặt hạt micell.
b) Làm giảm sức căng bề mặt giữa hai pha.
c) Tạo ra yếu tố ngăn cản sự keo tụ hoặc hợp giọt micell do sự chuyển động của gốc không cực (hình 2.3).

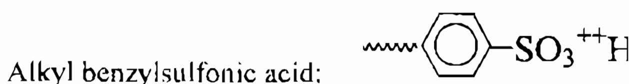


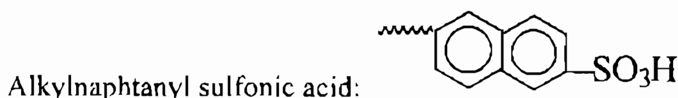
Hình 2. 3. Cấu tạo của phân tử chất hoạt động bề mặt.

II.1. Chất hoạt động bề mặt ion âm

Là những chất hoạt động bề mặt có cấu tạo phần đuôi là hợp chất hữu cơ mạch dài thẳng (alkyl) hay mạch có cấu tạo hỗn hợp alkyl phenyl, alkylnaphthanyl ... tiêu biểu như các chất sau:

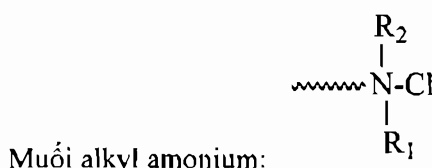
Alkyl sulfonic acid : 

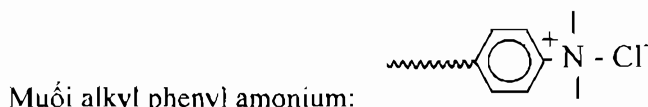
Alkyl benzylsulfonic acid: 

Alkylnaphtanyl sulfonic acid: 

II.2. Chất hoạt động bề mặt ion dương

Là những chất cấu tạo phần đuôi là gốc hữu cơ ưa dầu mạch thẳng (alkyl) hoặc mạch hữu cơ hỗn hợp (alkylphenyl, alkylnaphthanyl ...), phần đầu mang điện tích dương như các hợp chất amonium tiêu biểu như các chất:

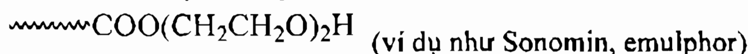
Muối alkyl amonium: 

Muối alkyl phenyl amonium: 

II.3. Chất hoạt động bề mặt trung tính không ion

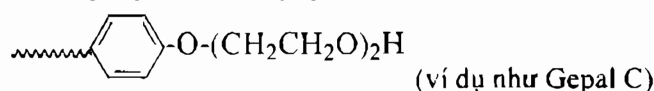
Đây là những chất hoạt động bề mặt không phân ly thành những ion trong dung dịch nước, mà chỉ phân cực. Tiêu biểu là những chất sau:

- Polyoxyethylen alkyl eter : ~~~$O(CH_2CH_2O)_2H$ (ví dụ như Peregel, Leonil).
- Polyoxyethylen alkyl cacbonat ester:



(ví dụ như Sonomin, emulphor)

- Polyoxyethylen alkyl phenol eter:



(ví dụ như Gepal C)

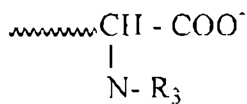
II.4. Chất hoạt động bề mặt lưỡng cực

Là những chất hoạt động bề mặt trong cấu tạo phân tử ngoài có nhóm gốc hữu cơ còn có hai nhóm cực tính anion và cation. Tiêu biểu là những chất sau:

- Alkyldiethyl triaminonic acid:



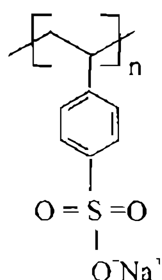
(ví dụ Togo)

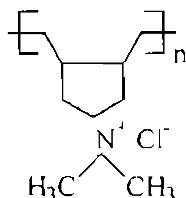


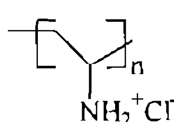
- Alkylbetaime. (ví dụ Betaime)

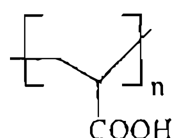
II.5. Chất hoạt động bề mặt cao phân tử (Polyme điện ly)

Những polyme điện ly đóng vai trò quan trọng trong công nghệ nano như công nghệ nhân vỏ (core – shell), công nghệ chế tạo màng mỏng nano ... Những polyme điện ly tiêu biểu như:



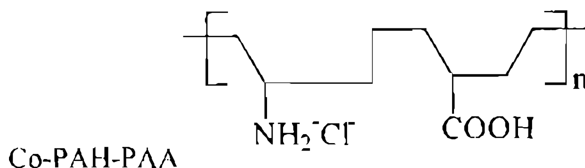






PSS-Na PDDAM AC PAH PAA

Hoặc loại kép : Co-PAH-PAA



Co-PAH-PAA

III. Công nghệ hạt micell- lò phản ứng điều chế hạt nano

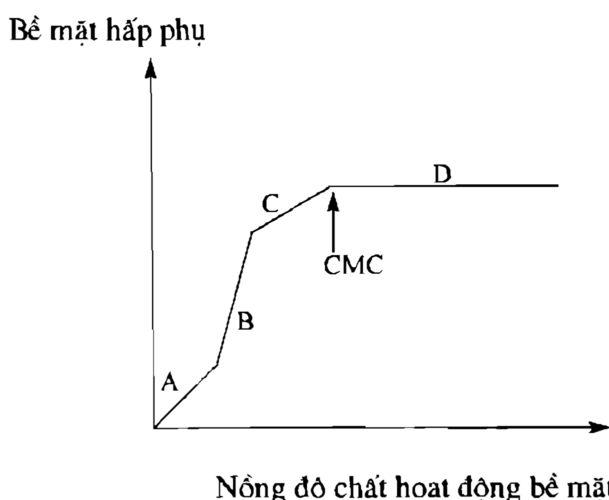
III.1. Micell thuận

Micell thuận là hạt keo có kích thước nhỏ từ vài nanomét đến vài micromet theo các điều kiện chế tạo và môi trường khác nhau. Micell hình thành từ chất hoạt động bề mặt bao gồm cấu tạo: Nhân trong cùng

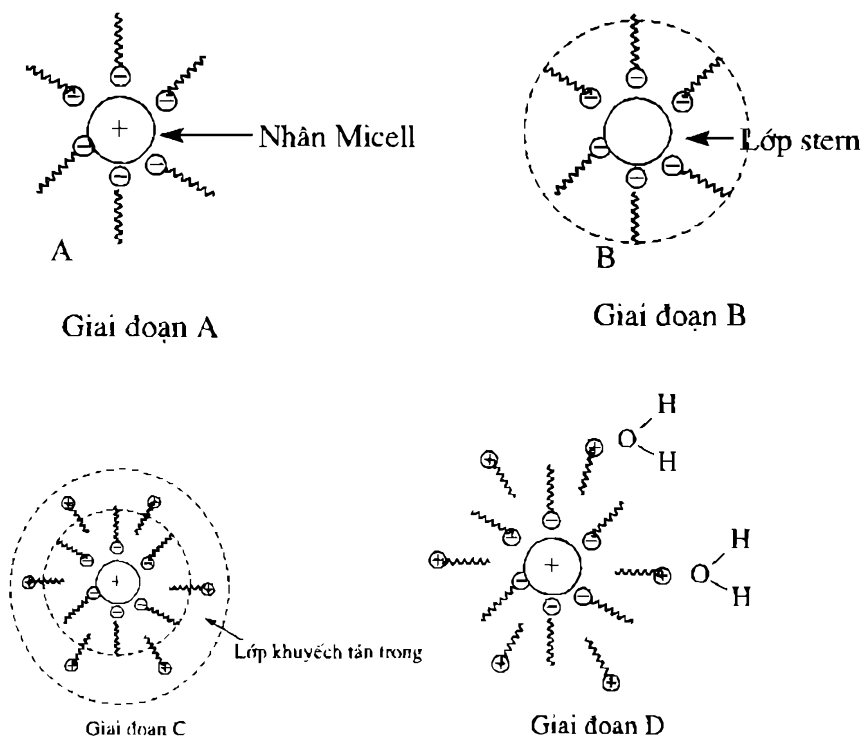
là hạt được tạo bởi tổ hợp phân tử, có thể là vô cơ (như hạt kim loại, hạt kim loại lai), hay hữu cơ, tồn tại dạng rắn, hoặc lỏng. Trên bề mặt của nhân tồn tại những gốc hoạt tính tạo thế liên kết với lớp ngoài theo lực Vander Wahl.

Xung quanh nhân là lớp chất lỏng của môi trường phân tán như trên bề mặt nhân với độ dầy h. Lớp chất lỏng này bám trên mặt keo và được gọi là lớp Stern (xem phân công nghệ Sol – Gel). Bề mặt ngoài của lớp stern gọi là bề mặt trượt(mặt phẳng slip). Bề mặt này phân chia pha phân tán và môi trường phân tán. Trong lớp stern có một số ion đối nằm cân bằng với các ion tạo thế hình thành lên một lớp điện tích kép. Ngoài ra, còn có ion đối của ion tạo thế nằm trong lớp khuyếch tán và tạo ra điện thế động Z (zeta) trên bề mặt trượt. Sự hình thành Micell trong nước của các hạt kim loại có thể chia ra những giai đoạn sau:

a) Những phân tử chất hoạt động bề mặt hấp thụ trên bề mặt của nhân theo lực hút tĩnh điện tạo lớp stern, lớp hấp thụ. Nhân Micell được bọc bởi lớp chất hoạt động bề mặt, trong môi trường nước lực hút Vander Waal tạo thành màng nhị phân tử trên bề mặt chất vô cơ.
b) Màng nhị phân tử phủ lớp ngoài Micell tạo thành lớp khuyếch tán.
c) Đến một giá trị tới hạn, hạt Micell hình thành giá trị này gọi là nồng độ micell tới hạn CMC (critical micell concentration). Hình 2.4, hình 2.5



Hình 2.4. Sơ đồ biểu diễn nồng độ tới hạn micell



Hình 2. 5. Sơ đồ hình thành hạt micell nano nhân kim loại trong môi trường nước

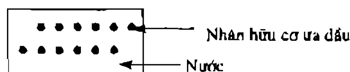
Ngược lại nếu nhân là một chất hữu cơ kỵ nước quá trình tạo micell trong môi trường nước được hình thành qua giai đoạn sau:

a) Quá trình tạo nhân: Nhân được tạo bởi tổ hợp phân tử hữu cơ, độ lớn của nó phụ thuộc vào độ phân tán và kích thước phân tử. độ lớn của phân tử từ 1nm đến 100 nm. Quá trình hấp phụ trên bề mặt nhân của phần ưa dầu (phần đuôi) chất hoạt động bề mặt theo lực Vander Waal.

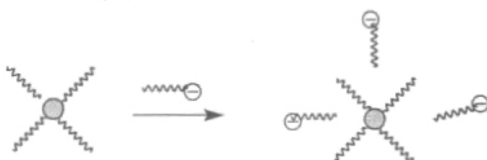
b) Hình thành xung quanh nhân lớp màng đơn lớp. Lớp màng này bám vào nhân và chuyển động theo nhân. lớp này chính là lớp Stern.

c) Khi nồng độ chất hoạt động bề mặt đạt tới hạn CMC, hạt Micell hình thành. đây là hạt Micell đơn lớp. Phân đầu được phủ lớp ion thế và lớp ion đối tạo lớp khuếch tán có điện thế z (zeta).Hình 2.6.

a. Tạo nhân

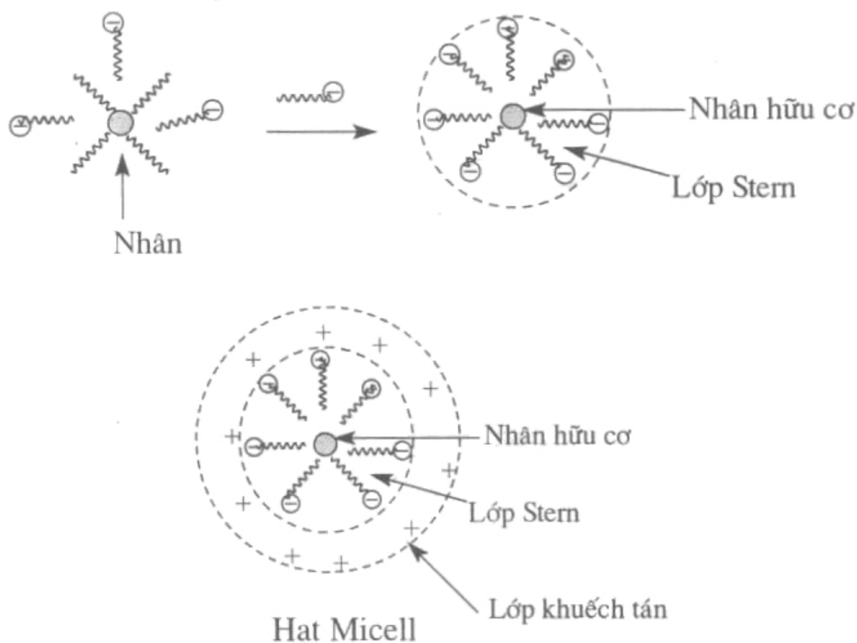


b. Quá trình hấp phụ



Nhân hữu cơ

c. Tạo lớp Stern



Hình 2.6. Quá trình tạo hạt Micell nhân hữu cơ ưa dầu trong nước

III .2. Micell đảo

Micell đảo là quá trình tạo hạt micell trong môi trường dầu bởi chất hoạt động bề mặt có nhân là pha nước chứa các hạt vô cơ, hạt lai. Lúc này các giọt pha phân tán (pha nước) khuếch tan trong dung môi hữu cơ ưa dầu là pha liên tục. Các hạt Micell đảo có cấu tạo hình cầu đường kính từ 10 đến 100 nm. Trong đó tâm là hạt nano bao gồm hạt kim loại, hạt lai (hạt lai vô cơ/vô cơ, oxyt kim loại, muối kim loại, hạt hữu cơ/lai vô cơ ...).

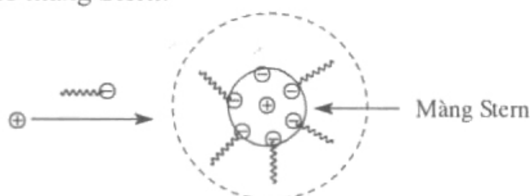
Phía ngoài lớp phủ là chất hoạt động bề mặt có phần đầu hấp thụ trên bề mặt kim loại theo lực hút tĩnh điện, phần đuôi khuếch tán ra ngoài tạo

thành hình cầu. Lớp phủ này là lớp stern. Khi nồng độ chất hoạt động bề mặt đạt mức tới hạn CMC, hạt Micell đảo hình thành. Do lực Vander Waal, các chất hữu cơ kết hợp với phần đuôi ưa dầu của chất hoạt động bề mặt tạo thành lớp màng khuếch tán bảo vệ các hạt Micell. Hình 2.7 là mô hình tạo hạt Micell đảo.

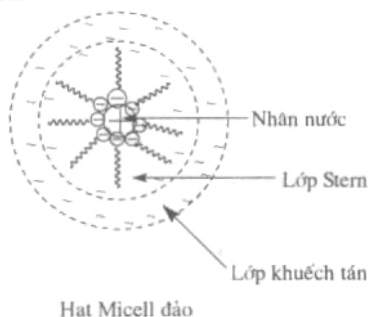
a. Tạo nhân:



b. Tạo màng Stern:



c. Tạo Micell



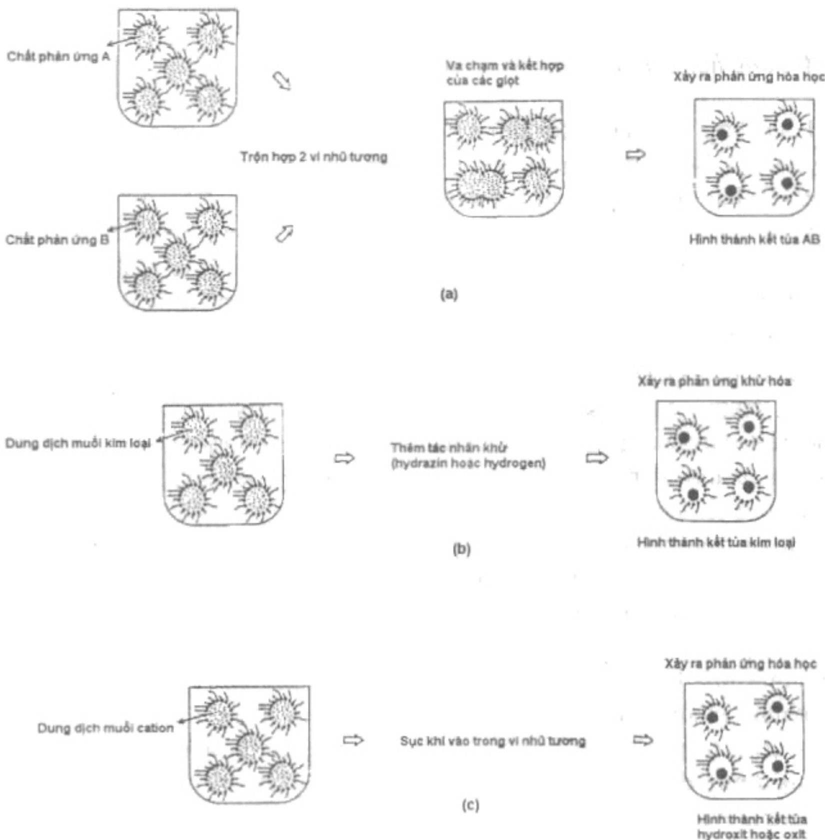
Hình 2.7. Sơ đồ hình thành hạt micell đảo nano trong dầu

III.3. Các phản ứng hạt micell nano trong vi nhũ tương

Trong vi nhũ tương nước dầu, các giọt nước liên tiếp va chạm nhau, kết hợp thành một khối và vỡ tan ra thành từng phần dẫn đến sự thay đổi liên tục của dung lượng chất tan. Quá trình va chạm phụ thuộc vào sự khuếch tán các giọt nước trong môi trường liên tục, nghĩa là dầu, trong khi quá trình trao đổi phụ thuộc vào tương tác hấp dẫn giữa các đuôi hoạt tính bề mặt và độ cứng bề mặt chung do các giọt nước tiến lại gần nhau hơn, như đã đề cập trong phần tương tác bề mặt giữa các hạt.

Đối với các phản ứng vi nhũ tương nước dầu liên quan đến các loại chất phản ứng hoàn toàn bó hẹp trong các giọt nước phân tán, bước cần thiết trước phản ứng hóa học của chúng là trao đổi chất phản ứng bằng

cách kết hợp hai giọt lại. Khi phản ứng hóa học xảy ra nhanh, tốc độ phản ứng toàn bộ có xu hướng bị điều chỉnh bởi tốc độ hợp nhất của các giọt. Vì vậy các đặc tính của bề mặt chung ví dụ như độ cứng bề mặt chung, là phần quan trọng chính. Bề mặt chung cứng tương đối làm giảm tốc độ kết hợp và vì vậy dẫn đến tốc độ kết tủa thấp. Mặt khác,về thực chất bề mặt chung lỏng trong vi nhũ tương sẽ nâng cao tốc độ kết tủa. Vì vậy, bằng điều chỉnh cấu trúc của bề mặt chung có thể làm thay đổi động học phản ứng trong vi nhũ tương bằng sắp xếp độ lớn. Hơn nữa nó còn cho thấy rằng cấu trúc của dầu, rượu và chiều dài ion của pha nước có thể ảnh hưởng đáng kể đến độ cứng của bề mặt chung và động học phản ứng.



Hình 2.8. Mô hình cơ chế các dạng phản ứng trong vi nhũ tương.

Một cách khái quát, nếu như lấy hai vi nhũ tương nước trong dầu giống hệt nhau và lần lượt phân tán hai chất phản ứng A và B vào trong pha nước của hai vi nhũ tương này, sau đó trộn lẫn lại với nhau, do sự va chạm và kết hợp thành một khối của các giọt, chất phản ứng A và B bắt đầu tiếp xúc với

nhau và tạo nên chất kết tủa AB. Chất kết tủa này nằm ở bên trong của giọt vi nhũ tương và kích cỡ và hình dạng của hạt hình thành phản ánh phía bên Hạt nano sử dụng vi nhũ tương (xem hình 2.8.a). Tuy nhiên, hạt nano này cũng có thể được sản xuất trong vi nhũ tương bằng cách thêm chất khử hay chất kết tủa, dưới hình thù lỏng hoặc khí vào vi nhũ tương chứa chất phản ứng cơ bản hòa tan trong nhân nước của nó. Hình 2.8 b cho thấy sự hình thành các hạt nano kim loại bằng cách thêm chất khử như hydrazine hay khí hydrogen vào trong vi nhũ tương chứa muối kim loại. Hình 2.8.c cho thấy sự tạo thành các chất kết tủa carbonate, hydroxyde, oxyde bằng cách xục các khí như O_2, NH_3 hay CO_2 qua vi nhũ tương chứa muối dễ tan của các cation. Trong thập kỷ qua hoặc hơn thế nữa, một số nhà nghiên cứu đã dùng phương pháp kỹ thuật này để tổng hợp hạt nano trong vi nhũ tương.

III.4. Tổng hợp hạt nano trong vi nhũ tương

Tổng hợp các hạt siêu nhỏ cỡ nano sử dụng phản ứng trong vi nhũ tương được Boutomet và các đồng nghiệp báo cáo lần đầu tiên khi họ thu được các hạt kim loại phân tán mono (cỡ vào khoảng 3-5 nm) của Pt, Pd, Rh và Ir bằng cách khử những muối tương ứng trong bình chứa vi nhũ tương nước dầu có hydrazine hoặc khí hydro. Kể từ đó, đã có một số công trình sử dụng vi nhũ tương như là lò phản ứng để tổng hợp các loại hạt nano khác nhau.

Touroude và các đồng nghiệp đã tổng hợp các hạt lưỡng kim của platin và paladi bằng cách khử H_2PtCl_6 và $PdCl_2$ bởi hydrazine trong nước/pentaethylene glycol dodecyl ete/ vi nhũ tương hexadecane. Tương tự, các hạt platin cũng đã được tổng hợp trong aerosol-OT (AOT) và cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) dựa vào vi nhũ tương để ứng dụng trong xúc tác. Các hạt vàng và bạc dạng keo có những ứng dụng tiềm năng như những gương tụ ánh sáng để tích trữ điện tử trong quang hóa hợp nhân tạo. Điều này đã làm cho Kurihara và các cộng sự nghiên cứu việc tạo thành vàng dạng keo gây ra bằng phân ly do chiếu xạ xung và laser trong vi nhũ tương w/o. Các hạt vàng và bạc dạng keo cũng được tạo thành bằng cách khử những muối kim loại tương ứng trong vi nhũ tương nước dầu sử dụng borohydride natri. Các hạt bán dẫn dạng keo, đặc biệt là cadmium sulfide, thu hút nhiều mối quan tâm do những đặc tính quang hóa và quang lý độc nhất của chúng. Những đặc tính này phụ thuộc chủ yếu vào kích cỡ của các hạt nano bán dẫn. Một số nhà nghiên cứu vì vậy đã sử dụng vi nhũ tương nước dầu để tổng hợp những hạt nano như vậy. Meyer và các cộng sự đã phát minh ra cadmium sulfide dạng keo mạ platin *in situ* trong AOT dựa trên vi nhũ t-ương. Một số nghiên cứu gần đây đã công bố về việc tổng hợp, phát triển và mô tả tính chất của các hạt cadmium sulfide và cadmium selenide trong vi nhũ tương.

Các hạt dạng keo của calcium carbonate, được làm bền vững bằng các chất hoạt tính bề mặt, tạo thành lớp quan trọng của các chất phụ gia của dầu sử dụng trong bôi trơn động cơ đốt trong. Vì vậy vi nhũ tương nước dầu cung cấp phương tiện lý tưởng để tổng hợp các hạt như vậy. Nó cũng được khai thác để tổng hợp các hạt calcium carbonate, barium carbonate và strontium carbonate bằng cách cacbonat hóa các muối tương ứng hoặc các hydroxide trong nhân nước của vi nhũ tương nước dầu. Vi nhũ tương còn được sử dụng để tổng hợp các hạt nikel phân tán mono, các hạt cobalt boride và sắt, mà các hạt này có ứng dụng trong xúc tác dị thể, bằng cách khử muối kim loại sử dụng sodium borohydride. Các hạt nano khác được tổng hợp trong vi nhũ tương nước dầu bao gồm các hạt silica phân tán mono, các hạt molybdenum sulfide cỡ nano và các hạt nam châm ví dụ như quặng sắt từ và maghemite .

Trong những năm gần đây, phòng thí nghiệm hóa học NANO, Viện Hóa học- viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã thành công trong việc tổng hợp nhiều loại hạt nano sử dụng các hệ thống vi nhũ tương khác nhau. Gồm có tổng hợp *in situ* hạt nano Ag và $CaCO_3$; và tổng hợp các hạt -Fe_2O_3 siêu thuận từ và oxide kẽm. Cách tổng hợp các vật liệu này cũng như cấu trúc và đặc tính của chúng được trình bày trong phần dưới đây.

IV. Mô tả tính chất của cấu trúc nano tại bề mặt chung lỏng/rắn và tương tác giữa các hạt

IV.1. Tính chất của cấu trúc phân tử trên bề mặt các hạt nano

Phương pháp mô tả tính chất cấu trúc bề mặt để phân tích đặc tính hạt cỡ nano và bột tinh chế được xem xét trong phần này. Chất liệu của các hạt tập trung vào các oxide kim loại và các chất liệu vô cơ khác. Gần đây, những công nghệ mô tả tính chất bề mặt hạt cỡ phân tử khác nhau đối với chất rắn được phát triển và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Những phương pháp phân tích tiêu biểu cấu trúc phân tử bề mặt được trình bày trong bảng 1. Rất nhiều nhà nghiên cứu đã kiểm tra cấu trúc cấp độ phân tử của các hạt tinh chế có ứng dụng những phương pháp này. Ví dụ như, nhóm hydroxyl bề mặt trên các hạt oxide được miêu tả bằng các hệ thống phổ hồng ngoại biến đổi Fourier và hồng ngoại gần (FTIR và FT NIR), lớp hấp phụ của chất hoạt tính bề mặt nước/ chất rắn được mô tả tính chất bằng phương pháp dò huỳnh quang pyrene, phổ cộng hưởng quang điện tử. Các phương pháp khác nhau để cải biến bề mặt trên các hạt vô cơ tinh chế được ứng dụng để kiểm soát tương tác bề mặt giữa các hạt, dung môi và polymer. Nếu việc kiểm soát tương tác bề mặt thành công, các hạt tinh chế có thể được phân tán đồng dạng

(uniformly) trong dung môi hoặc polymer mà không tạo thành khối các kết tập và khối kết tụ không theo quy luật của các hạt. Cải biến bề mặt của các hạt silic bằng tác nhân kết nối (coupling) silane là phương pháp truyền thống nhất được ứng dụng trong nhiều lĩnh...

Bảng 2. 1. Những phương pháp phân tích cấu trúc cấp độ phân tử trên bề mặt của các hạt tinh chế.

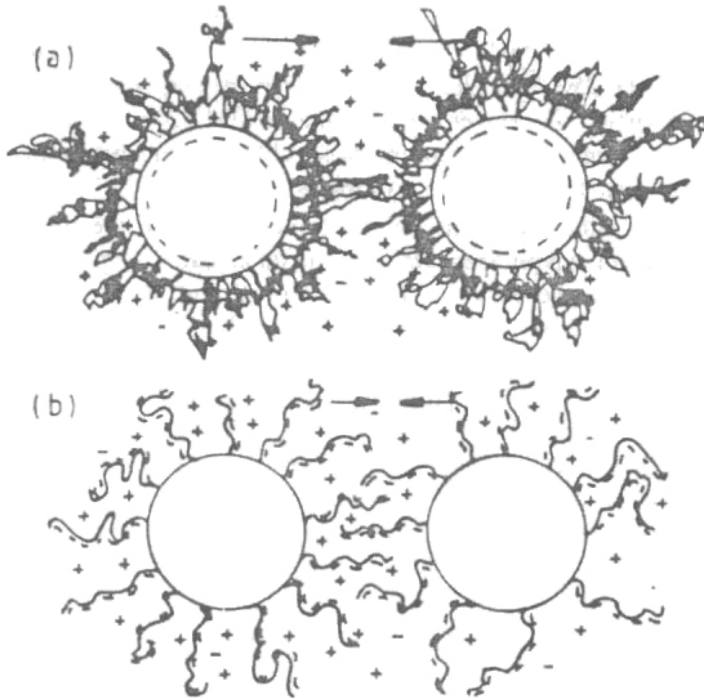
Phương pháp mô tả	Nguyên tắc	Đối tượng mô tả
Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier	Phép đo cường độ do hấp thụ của phổ hồng ngoại nguồn vào bằng dao động phân tử lam thay đổi moment lưỡng cực điện trên bề mặt.	Liên kết hóa học và các chuyển động phân tử, sự hấp thụ chất tan trên hạt
Quang pho Raman	Phép đo dao động tần số và sự thay đổi cường độ của vạch phổ Raman của phân tử dò, mức năng lượng dao động của các phân tử.	Cấu trúc liên kết phân tử, hấp thụ chất tan trong môi trường nước.
Kinh hiển vi cộng hưởng spin điện tử	Phép đo độ nhạy phổ quay điện tử của phân tử dò trên bề mặt hạt trong từ trường ngoài.	Cấu trúc hấp thụ của tác nhân phân tán polymer và các chất phụ gia khác trên bề mặt hạt

IV.2. Tương tác các bề mặt rắn trong pha lỏng

Nhiều loại tương tác bề mặt giữa các hạt diễn ra và kiểm soát hiện tượng kết tụ và phân tán của các hạt tinh chế trong chất lỏng.Hình 2.8; Một vài mẫu về cơ cấu tương tác giữa các hạt tinh chế trong pha lỏng được tổng kết và trình bày trong bảng 2. Mỗi cơ cấu được xem xét một cách đơn giản như sau.

Bảng 2 2. Các ví dụ về tương tác bề mặt giữa các hạt trong pha lỏng.

Tương tác bề mặt	Cơ chế phát sinh
Tương tác Van der Waals	Lực điện từ tầm ngắn giữa phân tử /hoặc các nguyên tử, có điện tích trung hòa không âm và không dương
Sự chồng lên nhau của lớp lưỡng điện	Tương tác điện do sự chồng lên nhau của lớp lưỡng điện xung quanh hạt trong dung dịch.
Tương tác lập thể của polymer hấp thụ	Tương tác tầm ngắn do sự chồng lên nhau của lớp polymer hấp thụ trên các hạt
Lực liên kết cầu	Sự hình thành của liên kết cầu của chất liên kết polymer /hoặc chất hoạt tính bề mặt giữa các hạt
Lực hydrat hóa	Sự chồng lên nhau của phân tử nước liên kết hydrogen trên bề mặt ưa nước của hạt
Sự cô cạn	Sự hấp thụ âm chất tan và polymer do bề mặt có ít ái lực hơn dung môi



Hình 2.9. Mô tả cấu trúc hạt Micell và tương tác bề mặt giữa các hạt

IV.2.1. Tương tác kiểu van der Waals

Lực van der Waals là một lực tương tác phổ biến và là một lực điện từ tầm ngắn giữa phân tử / hoặc các nguyên tử, nó có điện tích trung hòa không âm mà cũng không dương. Tương tác này bao gồm ba loại tương tác. Thứ nhất là tương tác giữa các phân tử phân cực. Hydrogen liên kết là một ví dụ điển hình của cơ cấu này. Thứ hai là, trong trường hợp các phân tử không phân cực, khi phân tử phân cực tiếp cận với phân tử không phân cực, phân tử không phân cực gây ra một moment lưỡng cực. Cơ chế cuối là lực London và lực van der Waals được sinh ra giữa các phân tử không phân cực và các nguyên tử bằng định vị phân bố mật độ điện tử.

Điện thế giữa hai phân tử hoặc hai nguyên tử được mô tả bằng phép tính của điện thế hút và điện thế đẩy.

$$Vtotal = a_{11}/r^{12} - b_{11}/r^{6} \quad (3)$$

trong đó r là khoảng cách giữa tâm điểm của hai phân tử hoặc nguyên tử, a_{11} và b_{11} là hằng số phụ thuộc vào từng loại phân tử. Số hạng thứ nhất bên tay phải là điện thế đẩy và số hạng thứ hai là điện thế hút, chúng lần lượt là lũy thừa tỷ lệ nghịch đảo (inverse proportion power) 12 và 6 của khoảng cách trung tâm. Tương tác đẩy sinh ra do sự chồng lên nhau của quỹ đạo điện tử của mỗi phân tử và nguyên tử (tương tác đẩy Born).

Sự tương tác giữa hai vật thể vĩ mô (macrobody) có thể được tính toán bằng tích phân của phương trình (3) của tất cả các tương tác phân tử tồn tại trong hai vật thể. Phương trình cơ bản để tính toán năng lượng điện thế van der Waals giữa các hạt được tính bằng tích phân của số hạng thứ hai bên tay phải trong phương trình (3).

$$Vp_{,total} = \iint \left(-q_1^2 b_{11} / r^6\right) dv_1 dv_2 \quad (4)$$

trong đó q_1 là giá trị của các phân tử trên đơn vị thể tích, v_1 và v_2 là thể tích của hai vật thể vĩ mô. Biểu thức tiêu biểu của năng lượng điện thế van der Waals dựa trên các công thức ở trên được trình bày như sau:

$$p_{,total} = \frac{H_A d_p}{6h} \quad \text{(hạt-hạt)}$$

$$Vp_{,total} = \frac{H_A d_p}{12h} \quad \text{(hạt-mặt)}$$

trong đó *dp* là đường kính hạt, hằng số *HA* trong các phương trình này gọi là hằng số Hammaker tính bởi công thức sau:

$$HA = \pi q_1^2 / b_{11} \quad (5)$$

Bảng 2.3. Các ví dụ của hằng số Hamaker đối với hai môi trường đồng nhất tương tác qua chân không và nước

Môi trường	Hằng số Hamaker (10^{-20} J)	
	trong chân không	trong nước
Ag	40	28,2
Fe	21,2	29,0
MgO	10,6	1,76
SiO_2	16,4	1,7
TiO_2	20,5	3,5
TiO_2	22,6	8,0
Mica	10	13,5
Thạch anh nóng chảy	6,3	6,5
Hydrocarbon (tinh thể)	7,1	10

Các giá trị của hằng số Hammaker đối với nhiều loại chất liệu trong không khí được xác định bằng nhiều cách được tóm tắt trong bảng 2. 3. Khoảng cách ngăn cách h được xác định bằng lực đẩy Born cực nhỏ (microscopic) và độ nhám bề mặt vi mô trên hai vật thể vĩ mô và nó thường có giá trị 0,4 nm trong không khí.

IV. 2.2. Tương tác điện do sự chồng lên nhau của lớp lưỡng điện xung quanh các hạt.

Trong trường hợp kết tụ và phân tán của các bột tinh chế trong dung dịch nước, lý thuyết DLVO (lý thuyết DLVO gọi theo tên của những người tạo ra nó : **(Derjaguin,Landau, Verwey va Overbeek)** được coi là nguyên nhân của lực đẩy sinh ra do sự chồng lên nhau của lớp lưỡng điện và lực hút gây ra bởi tương tác van der Waals tầm ngắn.

a. Điện tích bề mặt của các hạt trong dung dịch. Các hạt trong dung dịch thường tích điện là do độ chênh lệch ái lực của các điện tử đối với bề mặt. Cơ chế tích điện phụ thuộc vào tính chất của cả các hạt rắn và môi trường lỏng. Sự phân ly của các nhóm ưa nước như -OH, -COOH và NH_2 trên các hạt sinh ra điện tích bề mặt trong chất lỏng. Trong trường hợp dung dịch nước, mức độ phân ly phụ thuộc vào độ pH của dung dịch. Ví dụ như, hầu hết các hạt kim loại và hạt oxide kim loại đều dễ dàng phân tán trong dung dịch nước và dễ dàng tạo nên các nhóm -OH trên bề mặt chất rắn là do tính hấp thụ và phản ứng hydrat hóa của các phân tử nước. Bề mặt rắn sẽ được tích điện do sự hấp phụ hoặc giải hấp H^+, và bị độ pH trong dung dịch biến đổi. Điện tích bề mặt âm hay dương Ψ_0 của các hạt phụ thuộc vào độ pH trong dung dịch và điểm đẳng điện của mỗi hạt và có thể được tính bằng phương trình Nernst:

$$\Psi_0 = -2{,}3(kT / e)(\text{pH} - \text{pH}_0) \qquad (6)$$

trong đó pH_0 là điểm đẳng điện, k là hằng số Boltzmann, T là nhiệt độ và e là điện tích điện tử. Khi độ pH trong dung dịch thấp hơn điểm đẳng điện của hạt, bề mặt hạt sẽ tích điện dương. Ngược lại, nếu độ pH cao hơn điểm đẳng điện, điện tích âm sẽ sinh ra trên bề mặt hạt. Giá trị của điểm đẳng điện đối với các hạt vô cơ khác nhau được trình bày trong bảng 2.4.

Bảng 2.4 Các điểm đẳng điện của các vật liệu vô cơ khác nhau.

Vật liệu	Điểm đẳng điện	Vật liệu	Điểm đẳng điện
SiO_2	2-3	ZnO	8,5-9,5
α-Al_2O_3	9-10	MgO	12
γ-Al_2O_3	6	α-Fe_2O_3	8,5-9,5
TiO_2(rutil, antase)	5,7-6,2	Kaolinite	4,6

Những cơ cấu tích điện khác nhau trên bề mặt các hạt là thay thế đồng hình như Al^{3+} trong mạng tinh thể Si, sự hấp thụ ion, chất hoạt tính bề mặt ion và polymer. Điện tích như vậy không phải lúc nào cũng phụ thuộc vào giá trị pH trong dung dịch.

b. Sự tạo thành lớp lưỡng điện xung quanh hạt. Khi bề mặt của chất rắn lúc trước đã tích điện, các counter- ion mà có điện tích ngược lại trên bề mặt chất rắn là chuyển động nhiệt, giữ thăng bằng lực hút điện để tạo nên lớp kép khuyếch tán trong dung dịch được biểu diễn bằng phương trình Poisson- Boltzmann như sau:

$$d\psi^2 / d^2h = 8\pi zen_0 \sinh\{(ze\psi / (kT)) / \varepsilon\} \qquad (7)$$

trong đó ε là hằng số điện môi, và n_0 là nồng độ của counter- ion trong dung dịch. Để thu được dung dịch phân tích từ phương trình (7), hai phương pháp sử dụng được trình bày trong hình 2-10. Phương pháp thứ nhất, đường cong điện thế trên một bề mặt chất rắn trước tiên thu được bằng tích phân phương trình (7) dựa trên giả định là khoảng cách bề mặt giữa các hạt là đủ dài nên không cần tính đến sự tương tác hạt. Sau khi tính toán đối với điện thế bề mặt, hai bề mặt tiến lại gần nhau và lớp kép trên mỗi bề mặt chồng lên nhau giữa hai bề mặt. Điện thế bề mặt tăng lên tối đa do lớp kép chồng lên nhau xuất hiện ở chính giữa hai bề mặt. Sự tăng điện thế bề mặt nghĩa là mật độ counter- ion tăng lên từ giá trị cân bằng. Lượng counter-ion tăng lên đáng lẽ sẽ khuyếch tán từ bề mặt chất rắn; tuy nhiên do hai bề mặt chất rắn cản trở sự khuyếch tán này của counter- ion, mỗi bề mặt chất rắn nhận lực đẩy như là áp lực thẩm thấu của counter- ion dư.

Một phương pháp khác để thu được dung dịch của phương trình Poisson- Boltzmann được tính bởi điện thế bề mặt giữa hai bề mặt tích điện trong dung dịch nhận được trực tiếp; tuy nhiên phương pháp này không thể thu được dung dịch phân tích mà không có phép tính gần đúng Debye- Hÿckel, tại đó giá trị điện thế bề mặt vừa vặn thấp hơn 25 mV.

Dựa vào phương pháp trên, phương trình lý thuyết dưới đây về điện thế tương tác DLVO trong đó VT là phép tính của điện thế đẩy điện VR và điện thế hút van der Waals giữa các hạt hình cầu có cùng đường kính *dp* và điện tích bề mặt ψ_0 thu được bằng phương trình (3) .

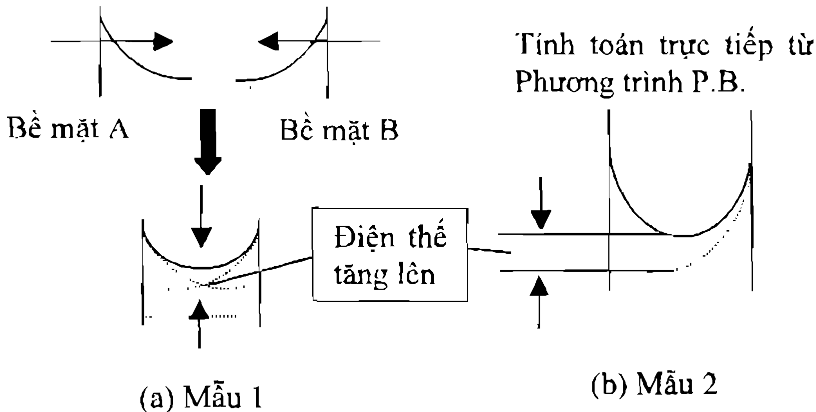
$$VR = 32\pi dpkTn_0\gamma^2[2 \exp(-2?h) / \{1 - \gamma^2 \exp(-2?h)\}^2 - \ln\{1- \gamma^2 \exp(-2?h)\}] / (3?) \qquad (8)$$

trong đó $\gamma = [\exp\{e\psi_0/(2kT)\} - 1]/[\exp\{e\psi_0/(2kT)\} + 1]$

và $? = \{8\pi en_0/(\varepsilon kT)\}^{1/2}$.

Phương trình trên có thể được ứng dụng cho phạm vi điện thế bề mặt cao ằ 25 mV mà ở đó phép tính gần đúng Debye-Hÿckel không thể ứng dụng được bởi vì phép tính gần đúng này không sử dụng được trong quá

trình điều chế dẫn xuất đối với phương trình (7) từ phương trình Poisson-Boltzmann.



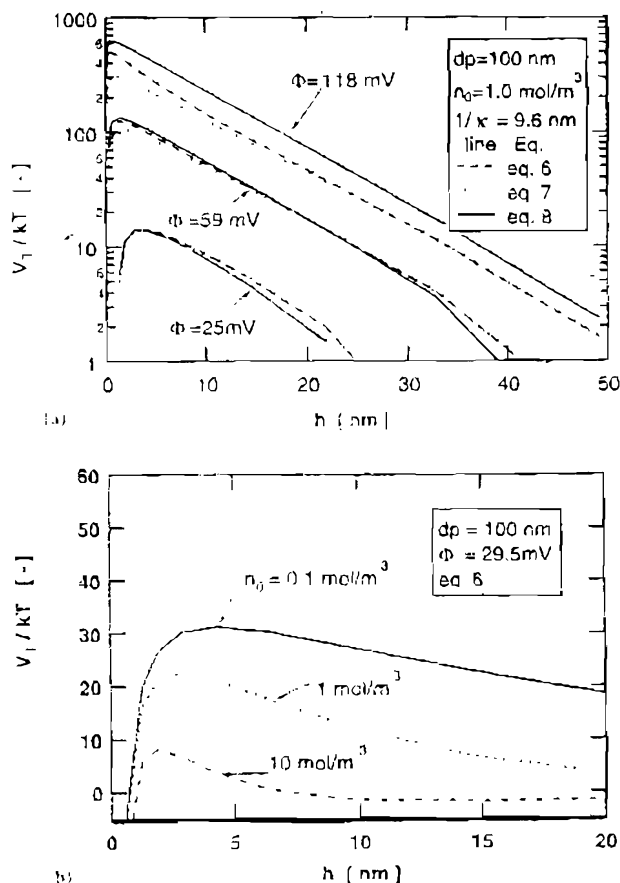
Hình. 2.10: Nét chính của quá trình phân tích khác nhau nhằm thu được dung dịch của phương trình Poisson-Boltzmann. (a) Phương pháp 1 và (b) Phương pháp 2.

Nếu như phép tính gần đúng Debye-Hÿckel được ứng dụng trong quá trình điều chế dẫn xuất đối với phương trình Poisson Boltzmann, dung dịch phân tích sau đó có thể thu được bằng sử dụng cả phương pháp (1) và (2) trong hình 2.10a và 2/10b:

phương pháp 1: $VR = 32kTn_0dP\gamma^2 \exp(-?h)/ K^2$ (9)

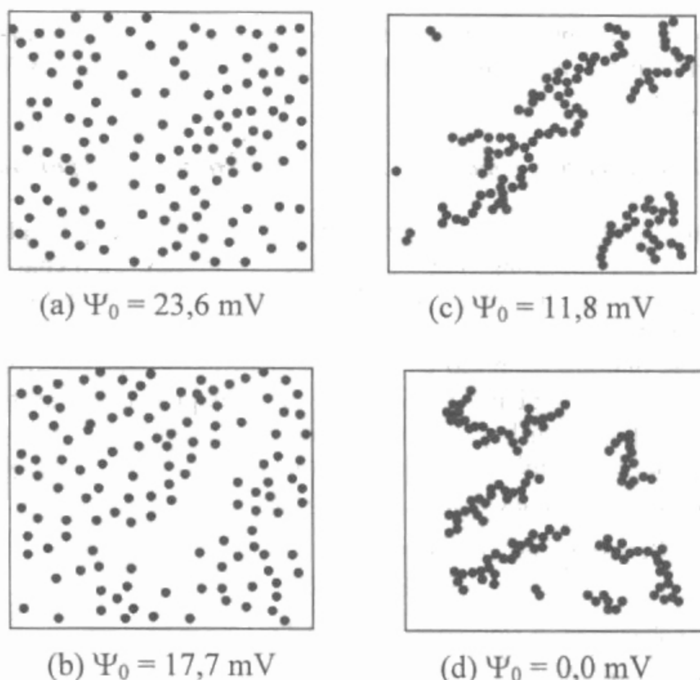
phương pháp 2: $VR = \varepsilon dP\, \Psi_0^2 \ln\{1 + \exp(-?h)\} / 4$ (10)

Những ví dụ về tác động của điện tích bề mặt và mật độ counter- ion lên mối quan hệ giữa điện thế bề mặt và khoảng cách bề mặt được trình bày trong hình 2.11 a và b. Giá trị cực đại của điện thế tuyệt đối bề mặt VT_{max} tăng lên khi điện tích bề mặt tăng lên và mật độ counter- ion giảm xuống, mà điện thế này rất quan trọng để phân tích đặc tính kết tụ và phân tán của các hạt trong dung dịch. Nếu điện tích bề mặt nhỏ hơn 50 mV, tác động của quá trình điều chế dẫn xuất từ phương trình (5) có chút ít chênh lệch. Phép tính gần đúng Debye-Hÿckel thích hợp cho xác định điện thế bề mặt có điện tích bề mặt cao vừa phải nhỏ hơn 50 mV. Một quy định dựa trên kinh nghiệm là các hạt phân tán không tạo thành khối kết tập và khối kết tụ trong dung dịch, nếu như giá trị cực đại của điện thế tuyệt đối lớn hơn 10-20 kT.



Hnh 2.11. Mối quan hệ điện thế bề mặt và khoảng cách bề mặt

Để xác minh cơ sở dựa vào kinh nghiệm này, những kết quả mô phỏng phương pháp động lực học Brownian đối với đặc tính kết tập và phân tán được trình bày trong hình 2.12. Hình 2.12 là các tính toán tác động của điện tích bề mặt lên đặc tính kết tập và kết tụ đối với các hạt tinh chế có đường kính 100 nm. Do mật độ counter-ion n_0 được điều chỉnh là 1 momen, chiều dài Debey $1/k$ khoảng 9,6 nm. Nếu điện thế bề mặt trong hình 2.12 thấp hơn 10 kết tụ, khối kết tập hạt hình thành trong dung dịch nước. Điều này là cần thiết để phân tán hoàn toàn các hạt sơ cấp trong dung dịch mà điện tích bề mặt 25 mV đối với hạt có đường kính 100 nm. Điện thế bề mặt ít nhất phải cao hơn 100 mV để phân tán các hạt đường kính nanomet đơn chỉ bằng lực đẩy tĩnh điện. Do rất khó tạo được điện tích bề mặt cao như vậy trên hạt nên cần thiết phải phân tán các hạt cỡ nano để tạo ra các tương tác đẩy kiểu non-DLVO bổ sung.



Hình 2.12. Tác động của điện thế bề mặt lên các kết quả mô phỏng của đặc tính kết tập bằng phương pháp động lực Brown (Brownian dynamic method)

IV.2.3. Tương tác kiểu non-DLVO.

Các cơ cấu khác nhau của tương tác bổ sung, ví dụ như, lực chồng lên nhau hoặc lực không gian, lực hydrat hóa và lực giữa hai phân đoạn (intersegmental), tái liên kết cầu, sự cô cạn được thảo luận bằng cách ứng dụng các phương pháp mô tả đặc tính kết tập và phân tán của các hạt tinh chế. Các tương tác phụ như vậy được sinh ra do hấp thụ tác nhân phân tán polymer và các phân tử khác trong dung dịch trên bề mặt hạt. Trong trường hợp tác nhân phân tán polymer, trọng lượng phân tử của nó ở khoảng từ vài nghìn đến vài chục nghìn và chiều dài chuỗi của nó cỡ khoảng 10-20 nm, tương tác đẩy lập thể được sinh ra do sự hình thành cấu trúc bụng và dãy (loop and train structure) trên bề mặt hạt. Chiều dài của tương tác lập thể này của tác nhân phân tán polymer hấp thụ phụ thuộc vào cấu trúc phân tử của polymer, số điểm hấp thụ trên hạt, cấu trúc bụng và dãy tạo nên trên bề mặt chất rắn...

Sự tồn tại của lực hydrat hóa, lực đẩy tầm ngắn phụ trên bề mặt silic được dùng để giải thích tại sao bột silic tinh chế phân tán bền vững. Lớp

bề mặt của nước phân tử liên kết hydrogen với các nhóm silanol xuất hiện trên bề mặt silic trong dung dịch nước và gây ra lực đẩy hydrat hóa giữa các hạt.

IV.3. Đặc tính kết tập và phân tán của hạt Micell trong huyền phù nước.

Nhiều phương pháp khác nhau để mô tả đặc tính kết tập và phân tán của các hạt tinh chế trong chất lỏng đã được phân tích. Tính chất kết tập bột trong nước ví dụ như độ nhớt huyền phù và cỡ phân bố kết tụ đã được mô tả tính chất bằng phương pháp tiếp cận vĩ mô. Phân tích tiêu biểu và các phương pháp mô tả tính chất của cấu trúc kết tập trong pha lỏng được mô tả trong bảng 2.5. Gần đây, phương pháp quan sát trực tiếp cấu trúc kết tập trong huyền phù đã được phát triển. Tuy nhiên, vì hệ thống này sử dụng kính hiển vi quang học để quan sát cấu trúc kết tập, nên kích thước tối thiểu của khối kết tập phải vào khoảng 1 μm.

Bảng 2.5. Phương pháp mô tả tính chất của cấu trúc và đặc tính kết tập trong huyền phù.

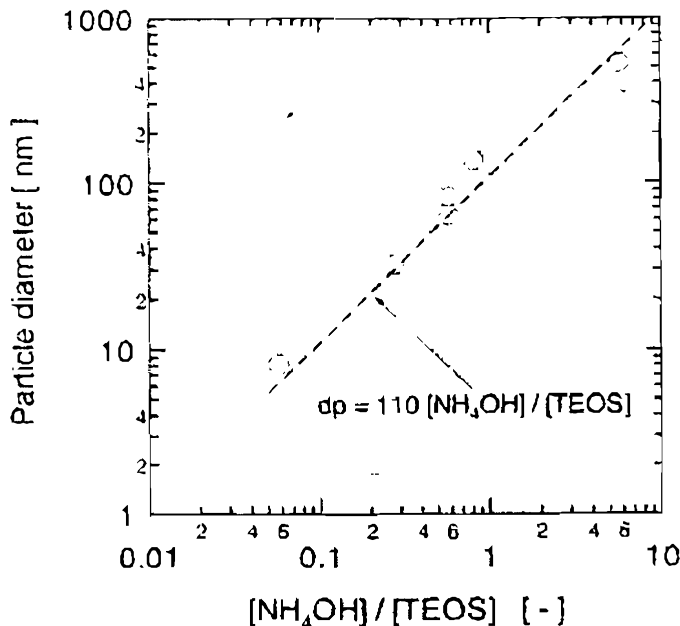
Mục tiêu nghiên cứu	Nguyên tắc	Chi tiết mô tả
Hình học của cấu trúc kết tập	Trực tiếp quan sát *in situ* trong huyền phù	Quan sát bằng sử dụng kính hiển vi quang học hoặc máy quay CCD
		Phép đo cỡ phân bố kết tập bằng máy phân tích cỡ hạt, ví dụ như, phương pháp tán xạ laser... và so sánh với phân tích ảnh của các hạt sơ cấp
	Quan sát huyền phù bền vững hoặc được hóa cứng hoặc cấu trúc huyền phù đặc	Điện tử quét hoặc quan sát kính hiển vi quang học sau khi huyền phù được sấy lạnh
		Phép đo cỡ phân bố lỗ bằng porosimetry thuỷ ngân hoặc các phương pháp khác
		Quan sát rõ ràng từng phần các vật thể sấy hoặc tươi (green) bằng cách ngâm chất lỏng
Tương tác bề mặt giữa các hạt	Phép đo trực tiếp tương tác bề mặt	Kính hiển vi lực nguyên tử thăm dò chất keo, hoặc hệ thống đo lực bề mặt.
Lưu biến học huyền phù	Đặc tính non-Newton của huyền phù	Tính trễ của đường dòng chảy, đặc tính dãn o tỷ lệ biến dạng trượt không đổi.

Cỡ phân bố khối kết tập hat trong huyền phù được đo bằng sử dụng máy phân tích cỡ hạt, ví dụ như lắng đọng ly tâm và/ hoặc nhiễu xạ laser và phương pháp tán xạ. Hơn nữa, xử lý nhiệt hay xử lý cơ học hoặc hấp thụ phân tử và các phương pháp xử lý bề mặt khác đã được phát triển để giám sát đặc tính kết tập của hạt tinh chế. Tuy nhiên, một số nghiên cứu vẫn đang tranh luận về mối quan hệ giữa các lực tương tác giữa các hạt, cấu trúc phân tử bề mặt và các tính chất phân tán kết tập.

V. Cấu trúc phân tử bề mặt cỡ nano và tương tác bề mặt của hạt silic dẫn xuất alkoxide

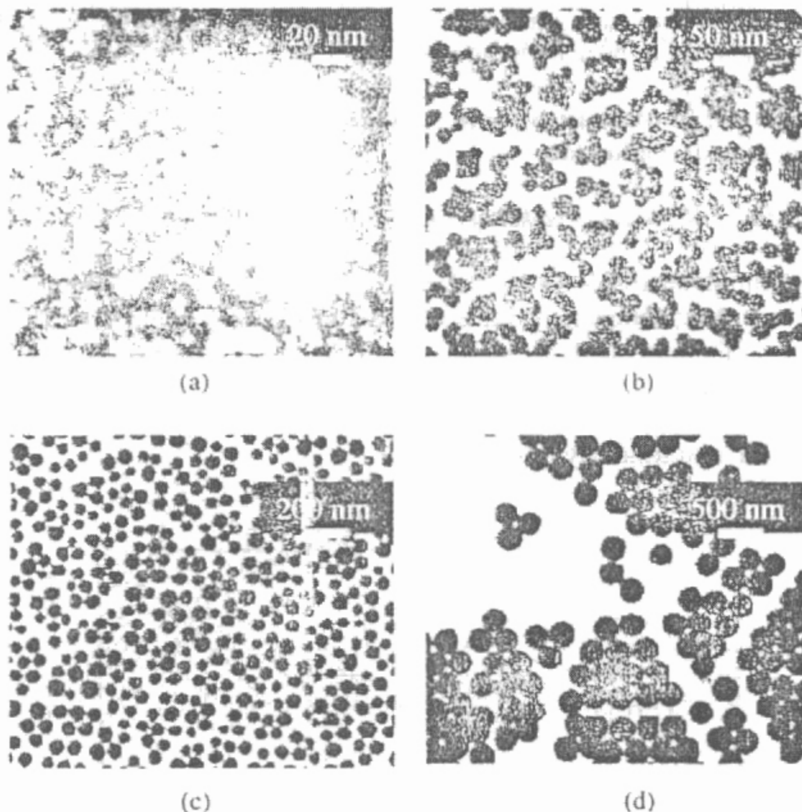
V.1. Đặc tính phân tán và kết tụ của silic dẫn xuất alkoxide.

Phương pháp sol- gel là rất hữu ích để thu được các hạt cỡ tinh khiết và hình dạng đồng nhất, có thành phần hóa học đồng nhất và đặc tính lý/ hóa. Ví dụ như, quá trình công nghệ stober là một phương pháp rất phổ biến để điều chế nên các hạt silic dẫn xuất alkoxide hình cầu đồng nhất. Đường kính hạt của silic được kiểm soát bằng cô đặc chất xúc tác NH_4OH, như trình bày trong hình 2.13.



Hình 2.13. Quan hệ giữa nồng độ của amonia và đường kính hạt silicat dẫn xuất alkoxit

Tác động của đường kính hạt silic lên đặc tính kết tập phân tán trong nước và mối tương quan đường kính hạt và cấu trúc phân tử hạt được xác định bằng cách dùng bột silic dẫn xuất alkoxide có đường kính hạt thay đổi từ vài nanomet tới vài trăm nanomet.



Hình 2.14. Anh TEM của hạt Silicat siêu min: a) hạt siêu mịn 10 nm, b) Hạt kêt tập 30 nm, c) Kết tập 60 nm,d) kết tập 400 nm

Hình 2.14 trình bày sự quan sát kính hiển vi điện tử truyền qua của các hạt silic dẫn xuất alkoxide có đường kính khác nhau. Do các hạt silic có đường kính tương đối to >70 nm được phân tán trong nước, khối kết tập của các hạt có đường kính 74 nm không được quan sát thấy trong hình 2.14d. Khi kích cỡ hạt giảm xuống dưới 30 nm, các hạt bắt đầu tạo thành khối kết tập trong huyền phù (hình 2.14b). Các hạt silic siêu mịn đường kính <10 nm tạo nên các lỗ rỗng và khối kết tập bền vững hoặc cấu trúc mạng keo (hình 2.14a).

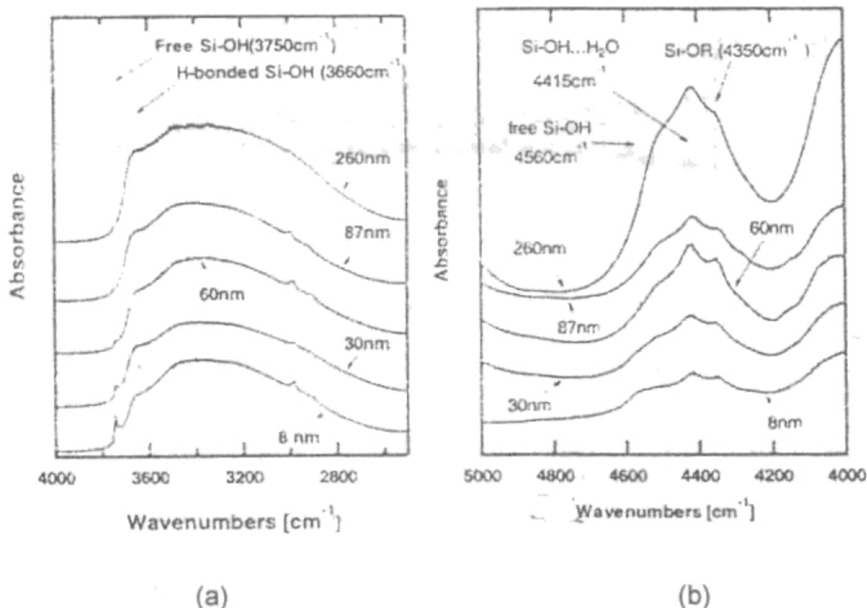
Để thảo luận tính chất kết tập và phân tán của mỗi hạt silic có những đường kính hạt khác nhau, cỡ phân bố của khối kết tụ hạt trong huyền

phù được đo bằng phương pháp lắng đọng ly tâm. Vạch phổ chất rắn được xác định bằng quan sát TEM, và giá trị trung bình của đường kính hạt sơ cấp dTEM được xác định là 74 nm. Do các hạt silic phân tán hoàn toàn trong huyền phù nên phân bố đường kính hạt đo bằng lắng đọng ly tâm trong huyền phù ở độ pH = 9 là thống nhất với vạch phổ chất rắn xác định bằng quan sát TEM.

Sự chênh lệch giữa các phương pháp đo ở trong khoảng độ pH = 9 và 11 là kộng lớn. Thậm chí khi độ pH giảm xuống mức pH = 3, hầu hết các điểm đẳng điện của silic, cỡ phân bố tăng lên không đáng kể và duy trì cùng cỡ phân bố như phân bố của chất rắn. Sự phân bố bền vững như vậy của hat silic dẫn xuất alkoxide được giả thiết là do lực hydrat hóa giữa các bề mặt bột.

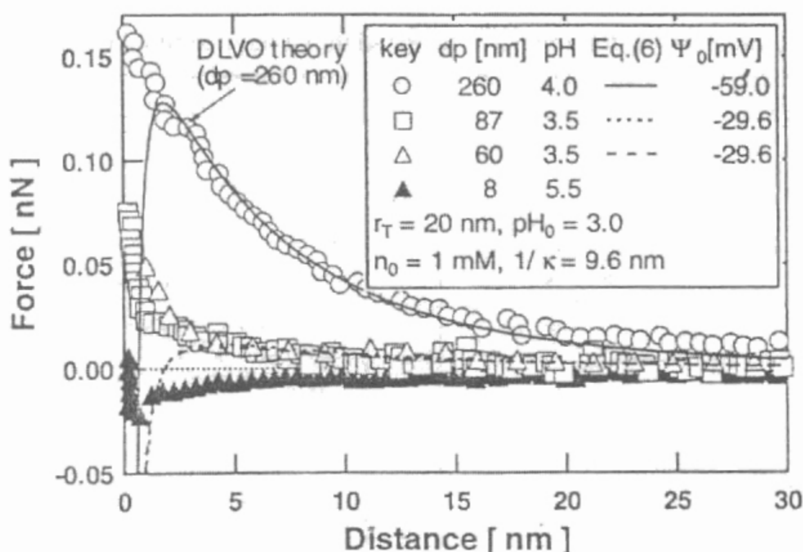
V.2. Phép đo tương tác bề mặt và cấu trúc phân tử của các hạt silic có đường kính khác nhau.

Để phân tích ảnh hưởng của đường kính hạt lên đặc tính kết tập trong dung dịch, cấu trúc silanol bề mặt và tương tác giữa các hạt tinh chế được xác định bằng FTNIR, FTIR và AFM.



Hình 2.15. Ảnh hưởng cuae kích thước đến phổ hấp thụ hang ngoại FTIR và FTNIR của hạt silicat dẫn xuất alcoxt

Hình 2.15 cho thấy tác động của đường kính hạt silic lên phổ FTIR trong phạm vi hấp thụ cơ bản từ bước sóng 2000 tới 4000 cm^{-1}. Dải phổ hấp phụ của các nhóm silanol liên kết hydrogen và nhóm riêng rẽ được trình bày. Dải phổ silanol riêng rẽ ở bước sóng 3750 cm^{-1} giảm xuống khi đường kính hạt tăng lên, gần như là biến mất khi đường kính hạt là 260 nm. Ngược lại, tỷ lệ hấp thụ dải phổ silanol liên kết hydrogen ở bước sóng 3660 cm^{-1} lại tăng lên khi đường kính hạt tăng lên. Phổ vung hồng ngoại gần (near-infrared region spectra) có bước sóng > 4000 cm^{-1} được trình bày trong hình 15b. Khi đường kính hạt tăng lên, giải phổ silanol liên kết hydrogen có nước liên kết ở bước sóng 4415 cm^{-1} tăng lên. Các dải phổ nhóm silanol tự do bên cạnh ở bước sóng 4560 cm^{-1} yếu đi và gần như biến mất phía trên 60 nm. Dải phổ Si-OC_2H_5 còn lại ở bước sóng 4350 cm^{-1} là không phụ thuộc vào đường kính hạt.



Hình 2.16. Quan hệ kích thước hạt đến lực mũi dò AFM

Các lực giữa mũi và hạt silic đối với các loại đường kính hạt silic khác nhau trong dung dịch ở độ pH = 3,5 - 5,5 được trình bày trong hình 2.16. Điểm đẳng điện pH_0 của silic được tính toán là 3,0 từ mối quan hệ giữa điện thế ζ của các hạt silic và độ pH. Chiều dài ion trong huyền phù được giữ ở dưới mức 1 momen. Ở độ pH <5, điện thế ζ của cả hai hạt (87 và 260 nm) được tính bằng phương trình Nernst (phương trình (6)). Tuy nhiên khi độ pH >5, thậm chí nếu mỗi giá trị của điện thế hiệu chỉnh tác động hồi phục, giá trị tuyệt đối của điện thế ζ là nhỏ hơn so với giá

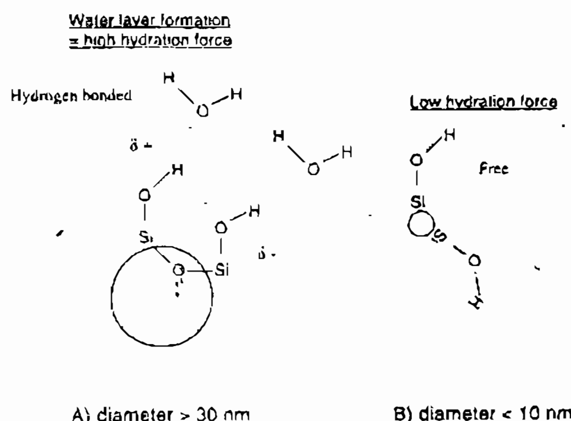
trị tính toán từ phương trình (6). Do phương trình Nernst có thể áp dụng được để tính toán điện thế bề mặt gần điểm đẳng điện, nên điện thế bề mặt tính toán xấp xỉ - 0,59 mV ở độ pH = 4,0.

Khi khoảng cách lớn hơn 10 nm, tương tác của mỗi đường kính hạt được giải thích rõ ràng bằng lý thuyết DLVO và phù hợp với số liệu thí nghiệm trong tất cả các khoảng cách.

V.3. Ảnh hưởng của đường kính lên cấu trúc bề mặt và tương tác hạt

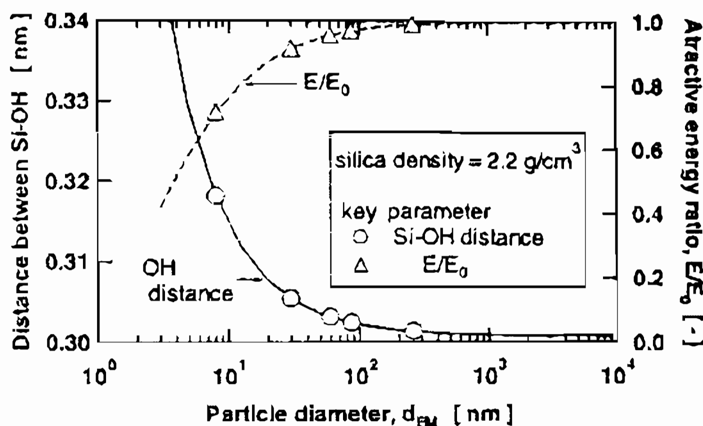
Dựa vào các kết quả ở trên, sự thay đổi trong cấu trúc silanol bề mặt do đường kính hạt có thể được minh họa trong hình 2.17. Đối với các hạt tương đối lớn, có đường kính > 60 nm, hầu hết các nhóm silanol thuộc về các nhóm silanol liên kết hydrogen. Do liên kết hydrogen giữa O-H trong nhóm silanol thúc đẩy phân cực trong các nhóm O-H khác, số lượng phân tử nước liên kết hydrogen trên bề mặt silic tăng lên. Lớp bề mặt của nước liên kết hydrogen trên các hạt silic gây ra lực đẩy hydrat hóa bổ sung giữa các hạt. Hiển nhiên là, sự phân tán bền vững của các hạt silic có đường kính lớn hơn 30 nm có thể quy cho lực hydrat hóa bổ sung kết hợp với lớp nước phân tử liên kết hydrogen.

Đối với đường kính hạt nhỏ hơn 30 nm, mật độ bề mặt của nhóm silanol riêng biệt (isolated) tăng lên. Trong trường hợp bột siêu tinh chế có đường kính hạt ~ 10 nm, sự biến mất của lớp nước liên kết hydrogen trên bề mặt silic làm suy yếu bất cứ lực hydrat hóa bổ sung nào giữa các hạt. Do sự phân cực của nhóm silanol riêng biệt là ít hơn so với sự phân cực của nhóm silanol liên kết hydrogen, nên số lượng nước phân tử liên kết hydrogen giảm xuống. Độ bền vững bổ sung của độ phân tán silic là độc lập trên cấu trúc của nhóm silanol.



Hình 2.17. Quan hệ độ lớn hạt lên cấu trúc bề mặt và lực hydrat hóa của nước và liên kết cầu hydro

Sự thay đổi của cấu trúc cùng sự tăng lên về đường kính hạt dường như liên quan đến khoảng cách giữa các nhóm silanol cạnh nhau. Sự tăng lên về khoảng cách giữa các nhóm silanol cạnh nhau thúc đẩy sự tạo thành các silanol riêng biệt. Tác động tính được của độ cong hạt lên khoảng cách giữa các nhóm silanol cạnh nhau được trình bày trong hình 2.16. Góc liên kết (bonding angle) của các nhóm silanol ổn định ở 104 độ, và khoảng cách giữa các nguyên tử Si cạnh nhau được tính toán từ độ cong hạt và mật độ trung bình của silic vô định hình (2,2 g/cm^3). Khoảng cách tính toán được giữa các nguyên tử O và H tăng lên từ 3,0 tới 3,17 Å khi kích cỡ hạt giảm xuống từ vài trăm nm tới 8 nm. Nếu khoảng cách giữa các nguyên tử O và H giảm xuống tới 0,2 Å, năng lượng điện thế sẽ giảm ~20%, như tính toán từ nghiên c ứu về tương tác của hydrogen phân tử với silic riêng biệt. Hơn thế trong điện thế Lennard- Jones cổ điển giữa các phân tử, điện thế Van der Waals hút biến thiên do lực nghịch đảo 1/6 (inversesixth) của khoảng cách. Tác động của khoảng cách O và H lên điện thế hút được tính từ sự thay đổi khoảng cách trung bình do đường kính hạt bằng sử dụng điện thế Lennard- Jones (L-J) và được trình bày trong hình 2.18. Điện thế hút của mỗi hạt E bị biến thành không chiều trong năng lượng trong mặt tinh chế E_0. Ví dụ như, điện thế hút giữa các nguyên tử O va H giảm xuống 28% so với điện thế L- J và tính được bằng $(3,17/3,0)^{-6}$ = 0,714 khi kích cỡ hạt giảm xuống từ vài trăm nm tới 8 nm.



Hình 2.18. Sự thay đổi cáu trúc silnanol theo độ lớn của hạt

Tuy nhiên, việc năng lượng điện thế giảm như vậy là chưa thể giải thích được sự tăng lên trong cấu trúc silanol riêng biệt. Cơ cấu bổ sung là sự tạo thành của cấu trúc yếu bổ sung trên bề mặt của bột silic tinh chế. Mật độ của silic vô định hình là khoảng 2,2 g/cm^3. Tuy nhiên mật độ của

các hạt silic siêu tinh chế đã có giá trị thấp hơn ở một nghiên cứu trước đây. Nếu các hạt silic siêu tinh chế có phân bố mật độ theo hướng toả tròn, thì mật độ giảm xuống cùng khoảng cách từ trung tâm của hạt và cấu trúc yếu sẽ xuất hiện trên bề mặt. Cấu trúc yếu đặc biệt này trên bề mặt của bột tinh chế có đường kính dưới 10 nm đã tạo điều kiện cho cấu trúc silanol riêng biệt hình thành.

VI. Tương tác bề mặt và đặc tính huyền phù Alumina

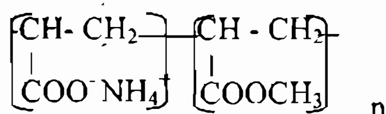
Các khối kết tụ rắn trong chất lỏng hạn chế sự hợp nhất đồng nhất của các hạt để điều chế các bánh ép tươi đồng nhất cho gốm và để lại những lỗ rộng trên các thể thiêu kết thu được. Cấu trúc kết tụ của cụm hạt tinh chế được phân tán bằng cách điều chỉnh độ pH /hoặc rất nhiều tác nhân phân tán polymer trong huyền phù nước. Ví dụ như, vi cấu trúc và độ dài của các hạt nhỏ được sấy phun của các bột nitride silicon là chức của trạng thái bột kết tụ trong huyền phù. Khi các hạt nhỏ xếp kín được tìm thấy trong huyền phù phân tán tốt, độ dài hạt nhỏ là dài hơn và các lỗ giữa các hạt còn lại trong bánh ép tươi và các thể thiêu kết cuối cùng và hạn chế cường độ đứt gãy của các thể thiêu kết. Nhiều cơ cấu khác nhau của tác nhân phân tán polymer trong huyền phù (lực lập thể hoặc lực chồng lên nhau, lực giữa hai phân đoạn, tái liên kết cầu, sự cô cạn...) được thảo luận bằng cách giải thích các đặc tính huyền phù trong các điều kiện chất phụ gia bổ sung vào khác nhau. Tuy nhiên, trọng lượng phân tử tối ưu và các điều kiện bổ sung của tác nhân phân tán được xác định dựa trên số liệu kinh nghiệm rút ra từ đặc tính huyền phù vĩ mô, ví dụ như độ nhớt huyền phù và cỡ phân bố khối kết tụ.

Chúng ta sẽ tập trung vào phân tích vĩ mô cơ chế hoạt động của tác nhân phân tán polymer bằng sử dụng thiết bị phân tích mới, ví dụ như soi kính hiển vi lực nguyên tử trong các điều kiện khác nhau. Tác động của cấu trúc phân tử của tác nhân phân tán polymer, hàm lượng bổ sung, mật độ counter-ion, độ pH và những điều kiện phụ khác của tác nhân phân tán polymer trên đặc tính huyền phù alumina đậm đặc .

VI.1. Ảnh hưởng của cấu trúc phân tử của tác nhân phân tán polymer lên tương tác bề mặt và đặc tính huyền phù alumina đặc.

Trước tiên chúng ta tìm hiểu về ảnh hưởng của cấu trúc phân tử của các tác nhân phân tán polymer lên mối quan hệ giữa hiện tượng kết tập trong huyền phù alumina đậm đặc và lực tương tác bề mặt. Các chất đồng trùng hợp của methyl polyacrylate và ammonium polyacrylate là các tác nhân phân tán polymer phổ biến đối với huyền phù bột vô cơ, ví dụ như oxide sắt, nitride silic... Cấu trúc phân tử của các tác nhân phân

tán được trình bày trong hình 2.18. Tác nhân phân tán có tỷ lệ nhóm ưa nước trên kị nước khác nhau m:n được sắp đặt sao cho ở khoảng giữa 100:0 tới 10:90. Trọng lượng phân tử trung bình của mỗi tác nhân phân tán hầu như có giá trị như nhau, khoảng 1000. Mỗi chất đồng trùng hợp được điều chế bằng cách trùng hợp methyl-acrylate và acide acrylic với chất xúc tác trong hệ thống isopropanol-nước và được làm trung hòa bằng cách bổ sung ammonia nước. Hàm lượng chất rắn trong tất cả các dung dịch polymer được điều chỉnh cho tới khoảng 28% trọng lượng bằng cách chưng cất isopropanol. Trọng lượng phân tử trung bình của mỗi polymer được xác định bằng sắc ký thẩm thấu keo có dung dịch polystyrene như là chất liệu quy chiếu.



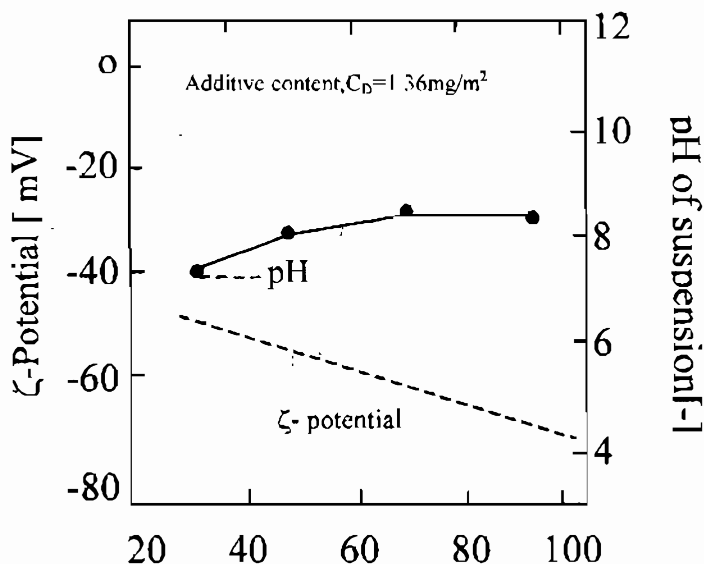
Cấu trúc của hợp chất mẫu polymer. Chất đồng trùng hợp của methylacrylate và ammonium acrylate.

VI.1.1. Đặc tính huyền phù alumina đậm đặc và điện thế zeta.

Bột alumina tinh chế (AKP-30, đường kính trung bình 350 nm, diện tích bề mặt riêng: 6,4 m^2/g) được trộn trong nước có trọng lượng phân tử khác nhau m:n, và nồng độ của các tác nhân phân tán có thể hòa tan trong nước (*C*d) sau đó được nghiền bi trong 24h. Hàm lượng chất rắn trong huyền phù được giữ ổn định chiếm 40% thể tích. Độ nhớt của mỗi huyền phù có tác nhân phân tán khác nhau được xác định bằng nhớt kế hình trụ đồng tâm ở tốc độ cắt từ 1 tới 50 s^{-1}. Hiệu quả tác động của chênh lệch cấu trúc phân tử lên tác nhân phân tán polymer, mối quan hệ giữa lực biến dạng trượt và tỷ lệ biến dạng trượt của mỗi huyền phù có các tác nhân phân tán có tỷ lệ nhóm ưa nước: kỵ nước (m:n) được trình bày trong hình 2. 19.

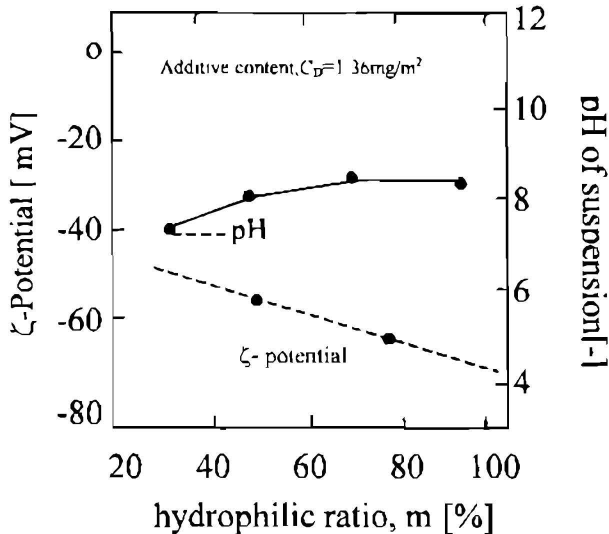
Hàm lượng tác nhân phân tán (Cd) là 1.36 mg/m^2 trong giới hạn của pha rắn. Khi tỷ lệ kị nước cao nhất (m:n = 10:90) được sử dụng, huyền phù đặc trở thành bột nhão và không đủ độ lỏng cho độ nhớt của nó mà đã được xác định bằng nhớt kế kiểu cone- and- plate. Do số lượng các nhóm ưa nước trong tác nhân phân tán m:n = 10:90 là không đủ để tạo nên cấu trúc huyền phù vòng hoặc dãy trên bề mặt bột alumina, nên các polymer hoạt động nhằm tạo ra các cầu nối giữa các hạt và độ nhớt huyền phù tăng lên. Trừ tỷ lệ m:n = 10:90, lực biến dạng trượt ở cùng tỷ lệ biến dạng trượt tăng lên khi tỷ lệ nhóm ưa nước trong tác nhân phân tán tăng lên. Do độ nghiêng của quan hệ giữa lực biến dạng trượt và tỷ lệ

biến dạng trượt có các tác nhân phân tán polymer khác nhau giảm xuống dưới 1,0 cùng tỷ lệ ưa nước tăng lên, tính chất dòng huyền phù là khác với định luật Niutơn. Sự thật là, độ nghiêng của m:n tiến gần tới 1,0. Điều kiện tối ưu của m:n của tác nhân phân tán để thu được độ nhớt nhỏ nhất và tính chất dòng Niutơn đối với huyền phù alumina đậm đặc được xác định là m:n = 30:70 .



Hình 2.19. Mối quan hệ giữ lực biến dạng và tỷ lệ biến dạng trượt của huyền phù với hàm lượng hydrophylic

Lực đẩy của các polymer ion hấp phụ và chất hoạt tính bề mặt trên bề mặt chung nước- hạt có thể được phân loại chủ yếu dựa vào tương tác tĩnh điện của lớp kép điện xung quanh các hạt và tác động lập thể của các polymer hấp thụ. Do tương tác của lớp kép điện tăng lên tỷ lệ với điện thế bề mặt của các polymer anion hấp thụ có cùng hàm lượng counter-ion, sự thay đổi của điện thế zeta là quan trọng đối với sự phụ thuộc của lớp kép điện vào tính chất huyền phù. Hình 2.20 cho thấy điện thế zeta của các hạt alumina và độ pH trong huyền phù đậm đặc có các tác nhân phân tán polymer khác nhau. Hàm lượng counter- ion của mỗi huyền phù ở trong khoảng từ 0,5 tới 1,7 momen. Nếu tỷ lệ phân ly của các nhóm ưa nước trong mỗi tác nhân phân tán là như nhau, thì sự tăng lên của các nhóm ưa nước sẽ làm tăng điện tích bề mặt và điện thế zeta của các hạt alumina trong huyền phù. Giá trị tuyệt đối của điện thế zeta tăng lên cùng với sự tăng lên của tỷ lệ ưa nước trong polymer.



Hình 2.20. Quan hệ điện thế zeta và độ pH của huyền phù

Kết quả này biểu thị rằng tác nhân phân tán polymer có tỷ lệ nhóm ưa nước cao nhất (m: n = 100: 0) có lực đẩy điện cao nhất của lớp kép so sánh với các tác nhân phân tán khác, bao gồm cả nhóm kị nước. Tuy nhiên, độ nhớt tối thiểu của huyền phù chỉ xuất hiện ở điều kiện tối ưu m: n = 30: 70. Do sự chênh lệch của hàm lượng counter- ion trong huyền phù là tương đối nhỏ, tương tác điện của lớp kép xung quanh các hạt không thể giải thích được sự thay đổi của độ nhớt huyền phù có tỷ lệ nhóm ưa nước- kị nước khác nhau. Tương tác đẩy lập thể của các polymer hấp thụ chủ yếu góp phần phân tán khối kết tập trong huyền phù và làm giảm độ nhớt.

VI.1.2. Phân tích tương tác lực đẩy bề mặt giữa các hạt rắn.

Để phân tích tác động của sự chênh lệch cấu trúc phân tử trong các tác nhân phân tán polymer trên các đường cong lực tương tác điện tử lập thể trong dung dịch có các tác nhân phân tán khác nhau được phân tích bằng sử dụng nguyên lý DLVO như trình bày trong phần IV.2.2. Các đường cong lực trong mỗi dung dịch được tính bằng phương trình sau dựa trên mẫu điện thế bề mặt không thay đổi giữa khối cầu và phiến phẳng

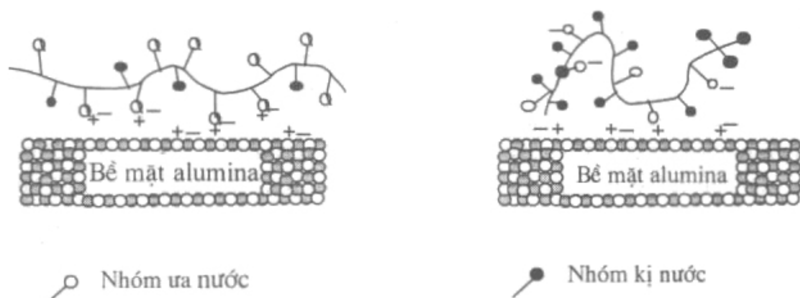
$$F = \varepsilon \Phi_1 \Phi_2 d k \exp(-kh) / [\{1 + \exp(-kh)\}] - HAd/(6h^2) \quad (9)$$

$1/k$ là chiều dài Debye, h là khoảng cách bề mặt giữa hình cầu và phiến phẳng. *HA* là hằng số Hamaker, và $d/2$ là độ cong mũi của AFM (20 nm). Giá trị của điện tích bề mặt trên phiến alumina (Φ_1) sử dụng điện thế zeta trong huyền phù và giá trị điện thế bề mặt trên mũi (Φ_2) được xác định bằng cách sử dụng phương trình Nernst. Điểm đẳng điện pH_0 của mũi được tính toán là 3,5 từ điều chỉnh đường cong lực giữa mui và bản thấu kính silic nhẵn bóng dưới các điều kiện độ pH khác nhau.

Đường cong lý thuyết [phương trình (9)] hầu như đồng nhất với các kết quả thực nghiệm trong dung dịch có m: n = 100: 0. Nếu các lực lập thể bổ sung không hoạt động ở bề mặt chung chất rắn-nước, thì lực hút kiểu van der Waals xuất hiện trên khoảng cách khoảng 3- 5 nm. Tuy nhiên, tương tác đẩy của đường cong lực thực nghiệm trong các tác nhân phân tán khác có nhóm kị nước có tỷ lệ m: n = 30: 70, 50: 50 và 75: 25 tiếp tục tăng lên, đạt khoảng cách = 0. Chiều dài và khoảng hoạt động của lực lập thể bổ sung này ở tầm ngắn phụ thuộc vào cấu trúc của tác nhân phân tán bề mặt. Khoảng cách cần để lệch khỏi đường cong lý thuyết tăng lên khi tỷ lệ kị nước trong polymer giảm xuống và đạt mức hơn 10 nm trong các dung dịch có tác nhân phân tán tỷ lệ nhóm ưa nước thấp (m: n = 30: 70). Để chứng minh mối quan hệ giữa cấu trúc của tác nhân phân tán và lực lập thể, lực lập thể bổ sung được tính toán từ chênh lệch giữa đường cong lực thực nghiệm và đường cong lực lý thuyết. Tỷ lệ ưa nước/ kị nước tối ưu (m: n) cần thiết để đạt được giá trị cực đại và tầm hoạt động xa nhất của lực lập thể là 30: 70. Giá trị tuyệt đối và tầm hoạt động của lực lập thể giảm bớt khi tỷ lệ ưa nước trong các tác nhân phân tán polymer tăng lên. Lực lập thể của tỷ lệ nhóm ưa nước cao (m: n = 100: 0 và 75: 25) là yếu và chỉ xuất hiện ở khoảng cách gần bề mặt. Giá trị tuyệt đối và tầm hoạt động của lực lập thể của tỷ lệ ưa nước tối ưu (m: n = 30: 70) là hơn khoảng 3 lần so với giá trị tuyệt đối và tầm hoạt động của m: n = 75: 25. Nhóm ưa nước dư thừa trong các tác nhân phân tán polymer làm thay đổi cấu trúc hấp thụ của các tác nhân phân tán trên các bề mặt rắn và ngăn cản sự phát triển của lực lập thể. Lực lập thể giảm của các tác nhân phân tán hấp thụ thúc đẩy sự hình thành khối kết tập rộng trong huyền phù và làm tăng độ nhớt của huyền phù.

Dựa trên những kết quả này, các tác động của cấu trúc phân tử lên cấu trúc hấp thụ trên bề mặt rắn được trình bày trong hình 2.21. Do các tác nhân phân tán của các tỷ lệ nhóm ưa nước cao hấp thụ ở rất nhiều vị trí tích điện dương trên bề mặt rắn, nên các tác nhân phân tán hấp thụ tạo thành cấu trúc bằng phẳng không có cấu trúc bụng và dãy, điều này làm nhanh thêm tác động lập thể lên các bề mặt alumina. Ngược lại, ở tỷ lệ nhóm ưa nước/ kị nước tối ưu trong các tác nhân phân tán, do số lượng các điểm hấp thụ trên alumina giảm xuống cùng với sự giảm xuống của hàm lượng ưa nước trong các tác nhân phân tán, nên cấu trúc bụng và

dãy sóng mạnh và tương đối rộng hình thành trên bề mặt rắn. Các cấu trúc hấp thụ này thúc đẩy lực lập thể của các tác nhân phân tán. Khi nhóm kị nước vượt quá tỷ lệ tối ưu (ví dụ như, m: n = 10: 90), số lượng các điểm hấp thụ của tác nhân phân tán trên các bề mặt rắn là không đủ để tạo nên cấu trúc bụng hoặc cấu trúc dãy. Do hầu hết các tác nhân phân tán được hấp thụ như là cấu trúc đuôi trên bề mặt alumina, các tác nhân phân tán polymer có tỷ lệ nhóm ưa nước thấp (m: n = 10: 90) tạo nên cầu liên kết giữa các hạt sơ cấp và hoạt động như là chất liện kết.



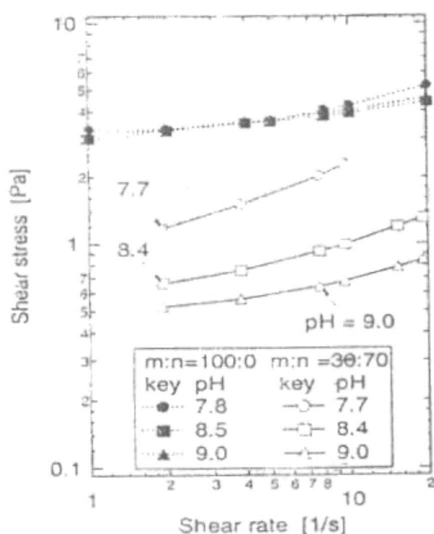
Hình 2.21. Giản đồ tác động của tỷ lệ ưa nước trên kị nước lên cấu trúc hấp phụ của tác nhân phân tán polymer trên bề mặt alumina. (a) Tỷ lệ ưa nước cao (m/n > 30/70), (b) tỷ lệ ưa nước tối ưu (m:n = 30/70)

VI. 2. Ảnh hưởng của độ pH đến đặc tính huyền phù có tác nhân phân tán polymer anion.

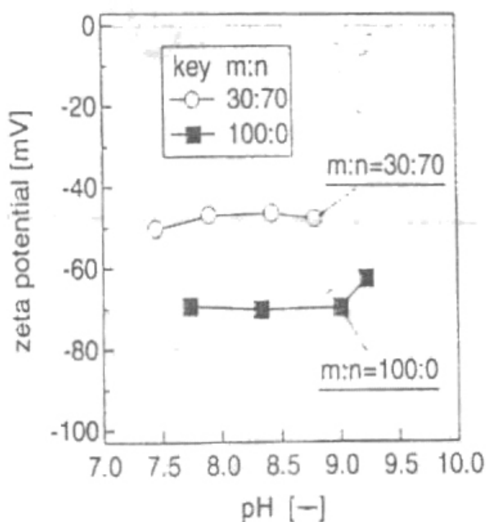
Trong trường hợp huyền phù nước có tác nhân phân tán polymer ion, cấu trúc hấp thụ của tác nhân phân tán polymer trên các bề mặt rắn và đặc tính huyền phù phụ thuộc vào độ pH. Mối quan hệ giữa lực biến dạng trượt và tỷ lệ biến dạng trượt của huyền phù có độ pH khác nhau trong huyền phù có tác nhân phân tán polymer được trình bày trong hình 2. 22. Các tỷ lệ ưa nước/ kị nước của các tác nhân phân tán polymer sử dụng là 30: 70 và 100: 0, và hàm lượng tác nhân phân tán (*C*d) là 1,36 mg/m^2 trong giới hạn của diện tích bề mặt pha rắn. Độ pH ảnh hưởng không đáng kể đến độ nhớt huyền phù có tác nhân phân tán ưa nước 100% trong khoảng từ 7,0 $\rightarrow$ 9,0. Ngược lại độ nhớt có tác nhân phân tán tối ưu (m: n = 30: 70) thu được giá trị nhỏ nhất phụ thuộc vào độ pH. Lực biến dạng trượt trên cùng tỷ lệ biến dạng trượt tăng lên khi độ pH trong dung dịch giảm xuống. Độ nhớt huyền phù trong dung dịch là đặc hơn khoảng 10 lần so với độ nhớt huyền phù ở độ pH = 9,0.

Điện thế zeta của các hạt alumina trong dung dịch có các tác nhân phân tán polymer và độ pH khác nhau được trình bày trong hình 2.23. Điện thế zeta phụ thuộc rất ít vào độ pH trong những huyền phù đậm đặc

có các tác nhân phân tán polymer. Lý do mà độ nhớt tăng lên khi độ pH giảm xuống dường như là do sự thay đổi của cấu trúc hấp phụ của tác nhân phân tán m: n = 30: 70 trên bề mặt alumina.



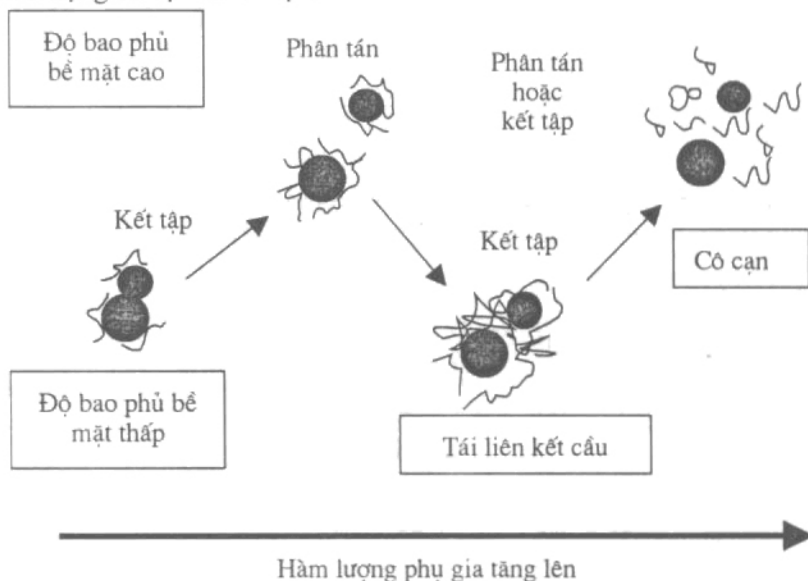
Hình 2. 22. Mối quan hệ giữa lực biến dạng trượt và tỷ lệ biến dạng trượt của huyền phù có độ pH khác nhau



Hình 2.23. Quan hệ giữa điện thế zeta của các hạt alumina trong dung dịch độ pH khác nhau

VI. 3. Ảnh hưởng của hàm lượng tác nhân phân tán polymer lên đặc tính huyền phù alumina và tương tác bề mặt.

Các tác nhân phân tán polymer thông thường được bổ sung vào huyền phù để kiểm soát tính chất kết tập và để thu được huyền phù cô đặc cao. Rất nhiều cơ cấu hoạt động và lý thuyết của tác nhân phân tán polymer trong huyền phù đã được thảo luận, ví dụ như, sự bền vững lập thể và tái liên kết cầu, sự cô cạn, các tác động điện tử lập thể... Hàm lượng bổ sung của tác nhân phân tán polymer ảnh hưởng đến cơ cấu hoạt động của tác nhân phân tán polymer được trình bày trong hình 2. 24. Khi hàm lượng bổ sung tăng lên, người ta thay rằng cơ chế hoạt động của tác nhân phân tán polymer thay đổi từ kết tập bằng liên kết cầu, phân tán và bền vững bởi lực đẩy lập thể hoặc lực đẩy điện của lớp bao phủ hầu như hoàn toàn của polymer. Khi do quá trình tái liên kết cầu của polymer bổ sung dư, và tác động cô cạn xuất hiện.



Hình 2.24. Sơ đồ khái niệm về sự thay đổi cơ cấu hoạt động của tác nhân phân tán polymer trong huyền phù khi hàm lượng phụ gia tăng lên.

Sự ước lượng trên thường dựa vào kết quả phép đo độ nhớt huyền phù. Hình 2.24 cho thấy tính chất lưu biến của huyền phù alumina có hàm lượng các tác nhân phân tán polymer bổ sung khác nhau. Ví dụ ở Bột α- alumina độ nguyên chất cao và tác nhân phân tán chất đồng trùng hợp (copolymer) của methyl polyacrylate và ammonium polyacrylate có trọng lượng phân tử trung bình là 10.000 được sử dụng đẻ nghiên cứu. Phần chiết chất rắn trong toàn bộ huyền phù chiếm 40% thể tích. Lực

biến dạng trượt của toàn bộ huyền phù tăng lên khi tỷ lệ biến dạng trượt tăng lên. Ở hàm lượng bổ sung rất nhỏ từ 0,407 tới 0,767 mg/m^2, Lực biến dạng trượt giảm khi hàm lượng bổ sung tác nhân phân tán polymer tăng lên. Hàm lượng bổ sung tối ưu để thu được độ nhớt huyền phù là ở trong khoảng 0,767 tới 1,0 mg/m^2. Lực biến dạng trượt và mối quan hệ tỷ lệ biến dạng trượt xuất hiện cũng cho thấy tính chất dòng Niutơn trong khoảng này. Sự bổ sung dư chất tác nhân phân tán polymer (lớn hơn 1,0 mg/m^2) cho thấy độ nhớt huyền phù tăng lên nhanh chóng. Độ nghiêng của mối quan hệ giữa lực biến dạng trượt và tỷ lệ biến dạng trượt là nhỏ hơn 1.

Điện thế zeta của các hạt alumina, độ pH và phần chiết hấp phụ của tác nhân phân tán polymer trong huyền phù đậm đặc có hàm lượng tác nhân phân tán polymer bổ sung khác nhau được trình bày trong bảng 6. Giá trị tuyệt đối của điện thế zeta là không phụ thuộc vào hàm lượng tác nhân phân tán polymer bổ sumg. Một số công trình đã đánh giá sự thay đổi của cơ cấu hoạt động và cấu trúc hấp phụ khi hàm lượng tác nhân phân tán bổ sung tăng lên. Khi hàm lượng bổ sung tương đối nhỏ, số lượng tác nhân phân tán polymer là không đủ để bao phủ các bề mặt hat. Do một số hạt tiếp xúc trực tiếp với các hạt khác, một số bề mặt không được bao phủ bằng tác nhân phân tán polymer và các hạt tạo nên khối kết tập làm tăng độ nhớt huyền phù. Hàm lượng tác nhân phân tán polymer bổ sung tối ưu thu được khi độ bao phủ các hạt cao mà không có liên kết cầu. Do sự phân tán bền vững của bột trong huyền phù được giữ vững bằng tương tác đẩy điện từ lập thể cao, nên độ nhớt huyền phù là rất nhỏ. Sự bổ sung tác nhân phân tán dư tạo nên liên kết cầu polymer giữa các hạt sơ cấp. Sự tạo thành liên kết cầu này thúc đẩy sự kết tụ khối hat và làm tăng độ nhớt huyền phù. Tuy nhiên điều này rất khó chứng minh.

Bảng 6. Điện thế zeta, độ pH, và phần chiết của tác nhân phân tán hấp phụ polymer trên bột alumina trong huyền phù.

Hàm lượng bổ sung (mg/m^2)	0,407	0,767	1,49
pH [-]	9,61	9,57	9,36
Điện thế zeta [mV]		-72,0	-70,4
Phần chiết hấp phụ [%]	95	87	53
Số lượng hấp phụ [mg/m^2]	0,387	0,667	0,790

Hơn thế nữa, Oosawa và Askura đã báo cáo về tác động cô cạn trong huyền phù có hàm lượng tác nhân phân tán polymer bổ sung khá cao. Số lượng của tác nhân phân tán polymer hấp phụ có hàm lượng bổ sung khác nhau được trình bày trong bảng 6. Do số lượng của tác nhân phân tán polymer hấp thụ tăng lên khi hàm lượng bổ sung tăng lên tới 1,49

mg/m², điều này dường như là sự cô cạn không xảy ra khi bổ sung tác nhân phân tán polymer dư rất nhỏ.

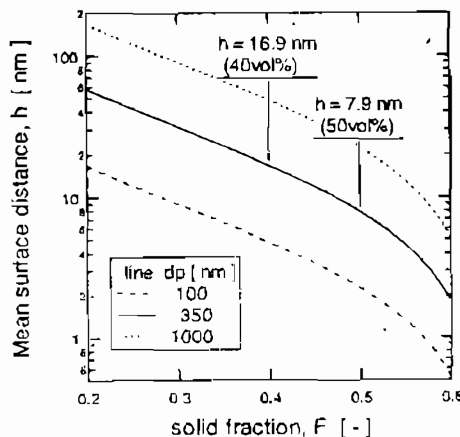
VI.4. Ảnh hưởng của mật độ counter-ion đến đặc tính huyền phù alumina

VI.4.1. Khoảng cách bề mặt trung bình giữa các hạt trong huyền phù

Tác động của mật độ counter- ion và phần chiết chất rắn lên khối kết tụ và đặc tính phân tán và tương tác giữa các hạt alumina tinh chế trong huyền phù cô đặc có tác nhân phân tán polymer anion được thảo luận trong phần này. Các cơ chế hoạt động ước lượng của các tác nhân phân tán polymer anion hấp thụ là tương tác tĩnh điện phạm vi dài do sự chồng lên nhau của lớp lưỡng điện và tương tác lập thể tầm ngắn bổ sung. Khoảng cách bề mặt trung bình giữa các hạt bột phụ thuộc vào thể tích chất rắn trong huyền phù. Khoảng cách bề mặt trung bình giữa các hạt trong huyền phù alumina đặc được tính bằng công thức sau.

$$h_{susp} = dp\left(\sqrt{\frac{1}{3\pi V} + \frac{5}{6}} - 1\right) \qquad (10)$$

trong đó V là phần chiết thể tích chất rắn trong huyền phù và dp là đường kính hạt. Giá trị khoảng cách bề mặt hạt trung bình (h_{susp}) tính được vào khoảng 16,9 nm ở 40% thể tích và 7,9 nm ở 50% thể tích, thu được bằng thay thế đường kính hạt sơ cấp trung bình của alumina hiện tại (dp = 350 nm). Quan hệ khoảng cách bề mặt giữa các hạt và phần chiết như hình 2.25.

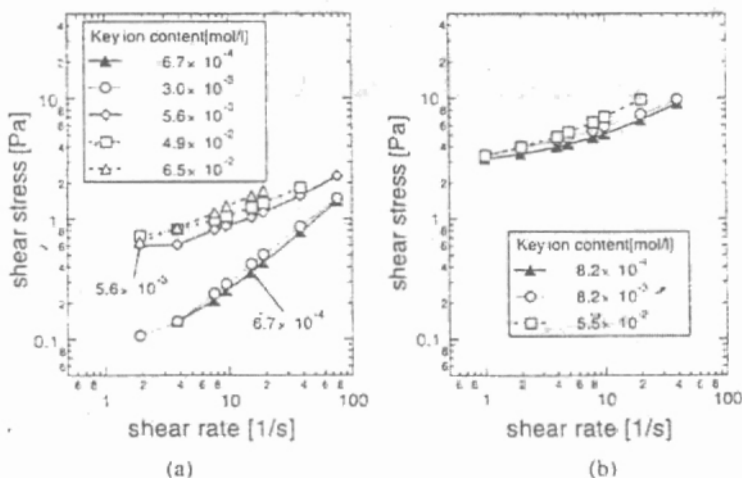


Hình 2.25. Quan hệ tương hỗ giữa khoảng cách bề mặt giữa các hạt và phần chiết chất rắn

Điều này có vẻ như tương tác lập thể tầm ngắn do sự chồng lên nhau của tác nhân phân tán polymer hấp thụ trở nên quan trọng để kiểm soát đặc tính huyền phù khi nồng độ chất rắn tăng lên. Mật độ counter- ion là nhân tố quan trọng để kiểm soát tương tác điện do sự chồng lên nhau của lớp lưỡng điện xung quanh các hạt. Một số công trình đã thảo luận về tác động của mật độ counter-ion lên tương tác điện tử lập thể của tác nhân phân tán polymer hấp thụ ion.

VI.4.2.Đặc tính huyền phù và điện thế zeta

Những tác động của phần chiết thể tích chất rắn và mật độ counter-ion lên đặc tính huyền phù có tác nhân phân tán polymer anion được trình bày trong hình 26 a và b.Khi sử dụng nghiên cứu bột α- alumina độ nguyên chất cao (AKP- 30, đường kính trung bình 350 nm, diện tích bề mặt riêng 6,4 m^2/g, và tác nhân phân tán chất đồng trùng hợp của methyl polyacrylate và ammonium polyacrylate có trọng lượng phân tử trung bình 10.000 (D-134, Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Japan) ta thấy, trong trường hợp phần chiết thể tích chất rắn chiếm 40% trong phạm vi từ $6,7\times10^{-4}$ tới $3,0\times10^{-3}$, lực biến dạng trượt có giá trị hầu như không đổi. Tuy nhiên, khi mật độ counter- ion tăng lên tới phạm vi từ $5,6\times10^{-3}$ tới $6,5\times10^{-1}$ mol/dm^3, độ nhớt huyền phù tăng lên đáng kể, như trình bày trong hình 26b. Ngược lại, mối quan hệ giữa lực biến dạng trượt và tỷ lệ biến dạng trượt thay đổi không đáng kể khi thể tích chất rắn chiếm 50% thể tích, như trình bày trong hình 26b, mặc dù mật độ counter-ion tăng lên từ $8,2\times10^{-4}$ tới $5,5\times10^{-2}$ mol/dm^3.

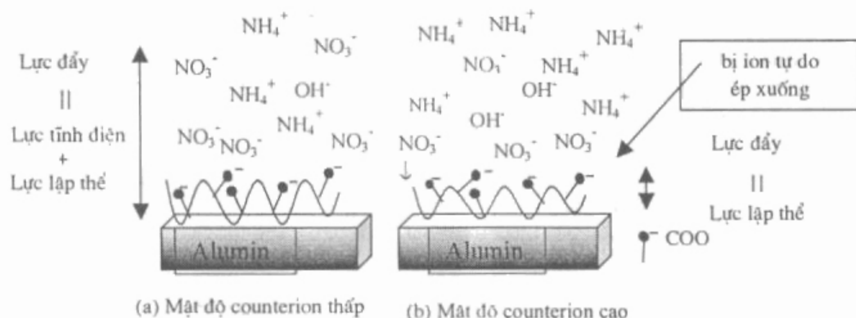


Hình 2.26. Mối tương quan giữa nồng độ counterion trong huyền phù và lực chia tách và tỷ phần chia tách với phần chiết chất rắn a-40%, b-50%

VI.4.3.Phân tích và khảo luận tác động của mật độ counter -ion dựa trên phép đo tương tác bề mặt

Để làm rõ tác động lập thể của tác nhân phân tán polymer lên lực đẩy giữa các bề mặt chất rắn, lực lập thể được tính từ sự chênh lệch các đường cong thực nghiệm và các đường cong tính được từ lý thuyết DLVO. Lực lập thể xuất hiện từ khoảng 5 nm và tăng lên đáng kể khi khoảng cách bề mặt giảm xuống. Khi mật độ counter-ion tăng lên, không chỉ lực tĩnh điện mà cả lực lập thể cũng giảm xuống trong giới hạn khoảng cách tạo ra của chúng. Do các nhóm ưa nước tích điện âm (COO^-) trong tác nhân phân tán polymer hấp thụ trên bề mặt alumina bị nén bởi anion (NO_3^-) trong dung dịch, lực lập thể giảm xuống do mật độ counteri-on tăng lên.

Cơ cấu hoạt động ước lượng của mật độ counter-ion trên lực đẩy lập thể của tác nhân phân tán polymer anion hấp phụ trên bề mặt chất rắn được trình bày trong hình 2.27. Khi lớp lưỡng điện phân bố rộng từ bề mặt chất rắn ở mật độ counter- ion tương đối thấp (NH_4^+, 10^{-3} mol/dm^3), sự chồng lên nhau của lớp lưỡng điện làm phân tán khối kết tập trong huyền phù ở phần chiết chất rắn chiếm 40% thể tích. Khi mật độ counter-ion tăng lên, lớp lưỡng điện bị ép bởi counter- ion trong dung dịch, và độ nhớt huyền phù tăng lên.



Hình 2. 27. Sơ đồ tác động của mật độ counter- ion lên lực tĩnh điện và lực lập thể của tác nhân phân tán polymer anion hấp phụ trên hạt alumina. (a) Mật độ counter- ion thấp, (b) mật độ counter- ion cao

Ngược lại, khi phần chiết thể tích chất rắn cao (50% thể tích), cả hai ion (NH_4^+ và NO_3^-) bị giữ trong phạm vi rất hẹp giữa các hạt. Do vậy lực đẩy tĩnh điện bị ép bởi counter- ion (NH_4^+) đúng như quan sát được ở mật độ counter- ion cao. Cùng lúc, lớp hấp thụ polymer bị nén bởi lực đẩy giữa anion (NO_3^-) và nhóm ưa nước tích điện âm của tác nhân phân tán polymer (COO^-) do khoảng cách bề mặt quá ngắn giữa các hạt. Trong các đường kính phần chiết chất rắn cao khác nhau này, lực lập thể là cơ chế chính đối với tương tác đẩy.

Chương 3

CÔNG NGHỆ LẮNG ĐỌNG PHA HƠI HÓA HỌC NANO

I. Giới thiệu về lắng đọng pha hơi hóa học

I.1. Mở đầu

Lắng đọng pha hơi hóa học là công nghệ xử lý vật liệu được sử dụng rộng rãi. Đa số được ứng dụng chính là chế tạo lớp phủ màng mỏng trên bề mặt. Ngoài ra nó còn được sử dụng để sản xuất bột và vật liệu có độ tinh khiết cao, cũng như chế tạo vật liệu composite thông qua phương pháp thấm. Phương pháp này được sử dụng để lắng đọng nhiều loại vật liệu. Như ta thấy ở các ô thẫm màu trong hình 3.1, phần lớn các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn đều được lắng đọng bằng phương pháp CVD, một số là các nguyên tố nguyên chất, nhưng thông thường kết hợp thành hợp chất.

Có rất nhiều tài liệu nghiên cứu rộng rãi về CVD, bao gồm nhiều loại sách về chúng. Cuốn sách kinh điển của Powell, Oxley và Blocher đã bao quát phần lớn các công trình đầu vào trước giữa những năm 1960, trong khi thư mục của Hawkins lại liệt kê các công trình về CVD trong thời gian từ 1960-1980. Quyển Handbook của Pierson lại có thảo luận rất hữu ích về các vật liệu đặc biệt là các quá trình CVD, và quyển sách của Morosanu cũng như vậy. Các cuốn sách của Hitchman và Jensen và của Sherman, lại tập trung nhiều hơn vào các ứng dụng vi điện tử silicon, trong khi đó các cuốn sách của Stringfellow và của Jones và O'Brien tập trung vào các ứng dụng hợp chất bán dẫn. Sách của Kodas và Hampden-Smith và một loạt tuyển tập do Sandhu và cộng sự giới thiệu lại tập trung vào CVD kim loại. Nhiều sách riêng rẽ về CVD được giới thiệu tại các hội nghị quốc tế về CVD được tổ chức 2 đến 3 năm một lần kể từ khoảng năm 1967, chủ yếu được Hiệp hội Điện - Hóa học tài trợ. Các cuốn sách đó đã mang lại nhiều hiệu quả trong lĩnh vực này tại mọi thời điểm. Các cuốn sách của Vossen và Kern và Smith nghiên cứu về CVD như là các phần của cách xử lý lớn hơn của lắng đọng bề mặt.

Công nghệ CVD có thể hiểu đơn giản bao gồm các công đoạn, phun khí hoặc các khí tiền chất vào trong buồng chứa một hoặc nhiều hơn các

vật thể đã được nung nóng để được phủ ngoài. Các phản ứng hóa học xảy ra song song và gần với bề mặt nóng, dẫn đến lắng đọng của màng mỏng trên bề mặt. Tiếp theo sẽ sinh ra các sản phẩm phụ hóa học mà các sản phẩm này sẽ thoát ra khỏi buồng lắng đọng cùng với các khí tiền chất không phản ứng. Có thể trông đợi nhiều loại vật liệu lắng đọng và phạm vi ứng dụng rộng rãi của nhiều biến thể của CVD. CVD được thực hiện trong bình phản ứng thành bình nóng và bình phản ứng thành bình lạnh ở áp suất sub-Torr tới áp suất khí quyển, có hoặc không có khí chuyển tải, và tại nhiệt độ tiêu biểu từ 200 -1600^{0}C. Cũng có nhiều quá trình CVD nâng cao bao gồm sử dụng plasma, ion, photon, laser, dây tóc nóng, hoặc các phản ứng đốt cháy để tăng tốc độ lắng đọng hoặc giảm nhiệt độ lắng đọng. Cũng có nhiều tên gọi phát sinh khi ứng dụng CVD, ví dụ như lắng đọng pha hơi hóa học kim loại hữu cơ (MOCVD) hoặc ít thông dụng hơn là lắng đọng pha hơi hóa học hữu cơ kim loại, thuật ngữ này đôi khi còn được sử dụng để chú giải cho loại phân tử dùng trong quá trình lắng đọng. Một số nhà thực nghiệm đã phân biệt lắng đọng lớp màng epitaxy từ đa tinh thể hoac lắng đọng lớp màng vô định hình, vì vậy họ dùng nhiều loại thuật ngữ có chữ "epitaxy" trong tên gọi. Hai biến thể thông dụng hơn là epotaxy pha hơi hữu cơ kim loại (OMVPE) và epitaxy pha hơi kim loại hữu cơ (MOVPE) thường được dùng trong các sách về epitaxy hợp chất bán dẫn.

CVD có rất nhiều ưu điểm do phương pháp lắng đọng màng mỏng. Một trong các ưu điểm chính là các lớp màng CVD thông thường khá tương thích, nghĩa là độ dày lớp màng bên thành của vật thể tương ứng với độ dày lớp màng trên đỉnh. Điều này có nghĩa là lớp màng này có thể ứng dụng cho các vật có hình dạng tinh vi, gồm cả mặt trong và mặt ngoài của vật thể, và vì vậy các lỗ tỷ lệ bề ngoài rộng (high-aspect ratio) và các vật thể khác có thể được phủ đầy hoàn toàn. Ngược lại, phương pháp lắng đọng bay hơi vật lý (PVD), ví dụ như sputtering hoặc bay hơi thông thường đòi hỏi đường ngắm giữa bề mặt được phủ và nguồn. Ưu điểm khác của CVD là, bên cạnh nhiều loại vật liệu mà có thể được lắng đọng, chúng có thể được lắng đọng với độ nguyên chất cao. Đó là do việc giảm tương đối các tạp chất bị loại bỏ khỏi tiền chất khí nhờ ứng dụng phương pháp chưng cất. Các ưu điểm khác như tốc độ lắng đọng tương đối cao, và sự thật là quá trình CVD thường không yêu cầu độ chân không cao như quá trình PVD.

CVD cũng có nhiều nhược điểm. Một trong các nhược điểm chính nằm ở tính chất của tiền chất. Theo đúng yêu cầu, các tiền chất cần phải dễ bay hơi ở gần nhiệt độ phòng. Điều này rất quan trọng đối với nhiều nguyên tố trong bảng tuần hoàn, mặc dù ứng dụng của tiền chất kim loại hữu cơ đã làm tình thế này dễ dàng hơn. Các tiền chất CVD cũng có thể là chất có tính độc cao ($Ni(CO_4)$), chất dễ nổ (B_2H_6) hoặc chất ăn mòn

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII			IB	IIB	IIIB	IV	VA	VIB	VIIB	O
1 **H** 1.008																	2 **He** 4.003
3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.012											5 **B** 10.81	6 **C** 12.01	7 **N** 14.01	8 **O** 16.00	9 **F** 19.00	10 **Ne** 20.179
11 **Na** 22.990	12 **Mg** 24.305											13 **Al** 26.98	14 **Si** 28.09	15 **P** 30.97	16 **S** 32.07	17 **Cl** 35.45	18 **Ar** 39.948
19 **K** 39.098	20 **Ca** 40.08	21 **Se** 44.956	22 **Ti** 47.90	23 **V** 50.942	24 **Cr** 51.996	25 **Mn** 54.938	26 **Fe** 55.847	27 **Co** 58.933	28 **Ni** 59.70	29 **Cu** 63.546	30 **Zn** 65.39	31 **Ga** 69.72	32 **Ge** 72.61	33 **As** 74.92	34 **Se** 78.96	35 **Br** 79.90	36 **Kr** 83.80
37 **Rb** 85.468	38 **Sr** 87.62	39 **Y** 88.906	40 **Zr** 91.22	41 **Nb** 92.906	42 **Mo** 95,94	43 **Tc** (99)	44 **Ru** 101.07	45 **Rh** 102.905	46 **Pd** 106.4	47 **Ag** 107.868	48 **Cd** 112.4	49 **In** 114.8	50 **Sn** 118.7	51 **Sb** 121.8	52 **Te** 127.6	53 **I** 126.9	54 **Xe** 131.30
55 **Cs** 132.905	56 **Ba** 137.33	57 **La** 138.9	72 **Hf** 178.49	73 **Ta** 180.948	74 **W** 183.85	75 **Re** 186.2	76 **Os** 190.2	77 **Ir** 192.22	78 **Pt** 195.09	79 **Au** 196.966	80 **Hg** 200.59	81 **Ti** 204.37	82 **Pb** 207.2	83 **Bi** 209.0	84 **Po** (210)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
87 **Fr** (223)	88 **Ra** (226)	89 **Ac** 227.0															

Lanthanides	57 **La** 138.9	58 **Ce** 140.115	59 **Pr** 140.1	60 **Nd** 144.2	61 **Pm** (145)	62 **Sm** 150.4	63 **Eu** 152.0	64 **Gd** 157.2	65 **Tb** 158.9	66 **Dy** 162.5	67 **Ho** 164.9	68 **Er** 167.3	69 **Tm** 168.9	70 **Yb** 173.0	71 **Lu** 174.96
Actinides	89 **Ac** 227.0	90 **Th** 232.0	91 **Pa** 231.0	92 **U** 238.0	93 **Np** 237.0	94 **Pu** (244)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (247)	97 **Bk** (247)	98 **Cf** (251)	99 **Es** (252)	100 **Fm** (257)	101 **Md** (256)	102 **No** (259)	103 **Lr** (257)

Hình 3.1. Bảng hệ thống tuần hoàn, các nguyên tố ở ô màu đậm có thể được lắng đọng bằng CVD

($SiCl_4$). Các sản phẩm phụ của phản ứng CVD có thể nguy hiểm (CO, H_2 hoặc HF). Một số tiền chất này, đặc biệt là tiền chất kim loại hữu cơ, giá thành cũng có thể rất đắt. Các nhược điểm chính khác là lớp màng thường được lắng đọng ở nhiệt độ cao. Điều này gây ra một số hạn chế cho các chất nền được phủ. Điều quan trọng hơn là, nó gây ra ứng suất trong lớp màng lắng đọng trên vật liệu có hệ số giãn nở nhiệt khác nhau, làm cho lớp màng lắng đọng không có độ bền cơ học.

Lắng đọng pha hơi hóa học là phương pháp được sử dụng rộng rãi cho xử lý vật liệu. Lĩnh vực này bao gồm nhiều loại ứng dụng, mô hình bình phản ứng, vật liệu và phản ứng hóa học. CVD R&D phát triển nhanh chóng trong những thập kỷ gần đây và là một lĩnh vực rất năng động ngày nay... CVD đóng vai trò thúc đẩy then chốt về mặt công nghệ đối với nhiều ngành công nghiệp, bao gồm cả các cuộc cách mạng công nghệ thông tin. Nó có thể là lĩnh vực năng động của R&D trong thế kỷ 21, như là các vật liệu mới và các ứng dụng phát triển.

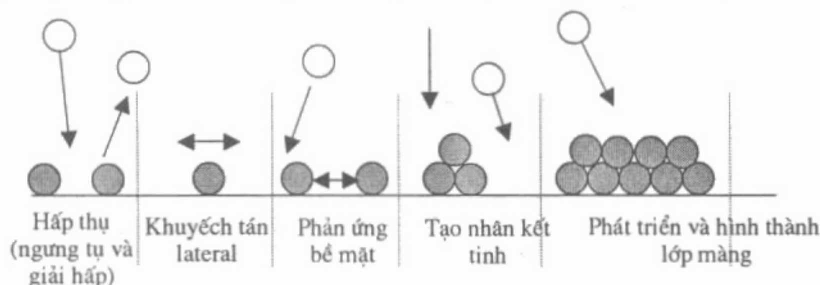
I.2 Những nguyên lý cơ bản của CVD

I.2.1 Những nguyên lý cơ bản

Trong phần này, những nguyên lý cơ bản của quá trình xử lý lắng đọng bay hơi hóa học được xem xét ngắn gọn. Hơn nữa trong phần này sự khác nhau giữa quá trình xử lý CVD polyme và quá trình xử lý CVD vô cơ khác (ví dụ như vật liệu kim loại hoặc gốm) cũng được đề cập đến.

Các bước sau đây là phổ biến đối với hầu hết các quá trình xử lý CVD. Tất cả các bước được trình bày bằng sơ đồ trong hình 3.2.

a) **Sự chuyển các chất phản ứng hóa học thể khí tới bề mặt**:



Hình 3.2. Sơ đồ các quá trình cơ bản trong lắng đọng màng mỏng tiêu biểu bằng CVD.

Quá trình này thường được gây ra do tiền chất bay hơi (hoặc thăng hoa) trong buồng cách ly, và sự hình thành sau đó của nhiều loại chất phản ứng và tiếp theo là chuyển các loại chất này vào trong buồng lắng

đọng mà ở đó chất nền đã đặt sẵn. Đây là phương pháp thông thường ứng dụng chênh lệch áp suất trong hệ thống chân không.

b) **Sự hấp thụ nhiều loại chất phản ứng trên bề mặt (thường được coi là sự ngưng tụ)**

Các chất phản ứng va chạm từ trong pha bay hơi bị hút lên bề mặt của chất nền chủ yếu là do moment lưỡng cực tức thời của các nguyên tử bề mặt chất nền. Sự hấp thụ của các chất phản ứng ngưng tụ xảy ra cùng lúc với khuếch tán bên (lateral), nghĩa là các chất này di chuyển dọc theo bề mặt của chất nền trong khoảng cách riêng biệt trước khi nó tập trung trên bề mặt. Khối kết tập của các chất phản ứng mà tập trung trên bề mặt của chất nền được gọi là hạt nhân. Nó có thể biến đổi từ nguyên tử đơn hoặc phân tử tới cụm chất phân tán và quá trình này được coi là sự cấu tạo hạt nhân. Các hạt nhân thường có kiểu cấu trúc tách biệt ba chiều được tạo nên trên bề mặt của chất nền và sự cấu tạo hạt nhân thường là giai đoạn đầu của sự cấu tạo màng. Cần phải lưu ý rằng trong khi sự ngưng tụ thông thường thường tỏa nhiệt thì sự hấp thụ CVD và sự tạo thành màng sau đó lại là phản ứng thu nhiệt với một số ngoại lệ.

c) **Phản ứng của các chất phản ứng trên bề mặt**:

Có ba quá trình phụ mà bất cứ phân tử nào được ngưng tụ theo cách mới nào cũng phải trải qua trong buồng lắng đọng, nghĩa là nó đã có thể tạo thành hạt nhân mới, nó đã có thể bị hợp nhất vào hạt nhân đang có, trong trường hợp này hạt nhân được coi là đang lớn lên, hoặc nó có thể đã lại trở vào pha khí. Nếu như nguyên tử được ngưng tụ không trở vào pha khí lần nữa, phản ứng hóa học xảy ra giữa các hạt nhân và các chất phản ứng đi vào, làm cho các hạt nhân riêng biệt tập hợp lại thành một khối. Cuối cùng làm hình thành lớp màng liên tục.

d) **Sự giải hấp của các sản phẩm phụ thể khí của phản ứng hóa học**:

Phản ứng hóa học đề cập tới ở trên tạo thành lớp màng cùng một số sản phẩm phụ. Sự có mặt không mong muốn của các sản phẩm phụ xung quanh lớp màng giúp phân biệt CVD với các quá trình ngưng tụ khác. Các sản phẩm phụ này thường là thể khí và vì vậy thường bay mất. Tuy nhiên, trong một số ít trường hợp, một số sản phẩm phụ có thể bị dính trên lớp màng, và điều này dẫn đến sự nhiễm bẩn.

Chuyển các sản phẩm phụ ra khỏi bề mặt:

Quá trình xử lý CVD thương mại thường được tiến hành trong hệ thống chân không, và vì vậy việc chuyển các sản phẩm phụ ra khỏi bề mặt của chất nền là dễ dàng thực hiện được. Tuy nhiên cần phải chú ý rằng áp suất từng phần của các sản phẩm phụ thể khí có thể đóng vai trò quan trọng trong động học lắng đọng.

Sự hợp nhất của các sản phẩm phản ứng vào trong phần lớn lớp màng:

Lớp liên tục của lớp màng đã được tạo nên (thường được coi là đơn lớp), sự phát triển màng thêm nữa là reenactment của các quá trình phát triển cấu tạo hạt nhân xảy ra dưới các điều kiện trạng thái ổn định. Trong suốt giai đoạn này, lớp màng liên quan đến các hình dạng nào, đơn tinh thể hoặc đa tinh thể hoặc vô định hình, là phụ thuộc vào các số thông số như nhiệt độ chất nền, bản chất của lớp màng lắng đọng...

Một điều đáng chú ý là các bước 2, 3 và 6 là những bước cần thiết để xác định sự phát triển của lớp màng, đều phụ thuộc vào nhiệt độ chất nền. Tất cả các quá trình này được điều khiển bằng năng lượng hoạt hóa riêng biệt. Vì vậy, tốc độ lắng đọng của bất cứ quá trình CVD nào đều lệ thuộc vào nhiệt độ chất nền cùng với các thông số khác như áp suất từng phần của các chất phản ứng trong pha khí...

I.2.2. Các bước điều chỉnh tốc độ

Thông thường trong hầu hết các quá trình CVD, cả bước 1 hoặc cả bước 3 kết hợp với bước 6 là các nhân tố tiềm năng điều chỉnh tốc độ phát triển. Nếu bước 1 là nhân tố điều chỉnh tốc độ, thì quá trình lắng đọng thường được qui cho là "sự chuyển khối lượng điều chỉnh", trong khi đó nếu như bước 3 và bước 6 là nhân tố điều chỉnh tốc độ thì được qui là phản ứng bề mặt hoặc khuếch tán điều chỉnh. Quá trình điều chỉnh chuyển khối lượng có nghĩa là động học của phản ứng bề mặt và sự tạo thành lớp màng cần phải nhanh hơn hiện tượng chuyển. Trong những trường hợp như vậy thì việc thiết kế chính xác một lò phản ứng cân nhắc đến hiện tượng chuyển khối lượng, ví dụ như các tính chất chuyển chất lưu động lực học, là cần thiết. Mặt khác, trong quá trình điều chỉnh phản ứng bề mặt, động học từ hình thành lớp màng là tương đối thấp, và vì vậy các thông số ví dụ như tính ổn định của nhiệt độ chất nền đóng vai trò chính. Tất cả những vấn đề này cần phải được cân nhắc khi tối ưu hóa quá trình đối với bất cứ sự lắng đọng màng mỏng nào ứng dụng CVD.

I.2.3. CVD vô cơ so với CVD polyme

Quá trình CVD polyme có một số đặc điểm phân biệt với quá trình CVD vô cơ, đó là các chất phản ứng thường là nguyên tử hoặc phân tử. Hơn nữa, trong CVD vô cơ, phản ứng của các chất phản ứng đi vào bị hạn chế trên bề mặt của lớp màng, trong khi đó trong polyme CVD, các chất phản ứng đi vào có thể khuếch tán vào trong phần lớn của lớp màng, do tính linh động cao của nó và phản ứng dưới bề mặt. Nhìn chung CVD

polyme theo con đường phản ứng tương tự như bất cứ quá trình trùng hợp gốc tự do nào, đều thông qua trình tự giai đoạn đầu, lan truyền và giai đoạn kết thúc. Các monome là các loại chất phản ứng hấp thụ trên bề mặt bề mặt của chất nền. Khi nồng độ monome hấp thụ riêng biệt đạt giá trị tới hạn, giai đoạn bắt đầu chuỗi xảy ra. Nồng độ polyme tới hạn, sẽ xảy ra sự khử sự trùng hợp hóa trong pha khí. Trong khi đó, trong CVD vô cơ, vấn đề cấu tạo hạt nhân có thể xảy ra trong pha khí dẫn tới sự hình thành của hạt (còn gọi là hiệu ứng "tuyết") là bình thường và hoàn toàn có thể xảy ra, nếu như các điều kiện lắng đọng không được tối ưu hóa một cách đúng đắn.

Sau giai đoạn đầu, chuỗi lan truyền diễn ra một cách nhanh chóng. Sự phát triển của giai đoạn cuối có thể xảy ra khi đuôi gốc tự do của chuỗi polyme phát triển phản ứng với đuôi khác cùng loại, hoặc khi nó bị vùi quá sâu trong phần lớn của lớp màng tại đó không thể thu được các loại monome đi vào.

Nhìn chung, trong suốt quá trình phát triển của CVD, tốc độ lan truyền chuỗi polyme vượt quá tốc độ giai đoạn đầu. Tốc độ này biến thiên nghịch đảo do nhiệt độ chất nền, có nghĩa là nó giảm đi khi nhiệt độ chất nền tăng lên và ngược lại. Như đã nói từ trước, các phản ứng hóa học trên bề mặt, sự khuếch tán bên của các chất phản ứng đi vào, sự bay hơi, tất cả được nghiên cứu tính chất bằng quá trình xử lý hoạt hóa và tuân thủ theo sự phụ thuộc nhiệt độ Arrhenius có dạng:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} = -E_K / R \quad (1)$$

trong đó K là hằng số tốc độ, EK là năng lượng hoạt hóa, R là hằng số khí phổ biến và T là nhiệt độ tuyệt đối. Giá trị của năng lượng hoạt hóa E_K là âm đối với polyme trong khi đối với quá trình xử lý CVD vô cơ giá trị tương ứng là dương. Gorham đã trình bày năng lượng hoạt hóa đối với sự phát triển của lớp mỏng trong polyme paraxylylene là -9 kcal/mol. Giá trị âm tương tự của năng lượng hoạt hóa đã được các nhà nghiên cứu khác báo cáo. Để so sánh, CVD nhiệt của silicon epitaxi trong cholorosilane đòi hỏi năng lượng hoạt hóa là 40 kcal/mol. Vì vậy, trong hầu hết các hệ thống polyme, khi nhiệt độ chất nền tăng lên, tốc độ lắng đọng giảm xuống không giống như trong các hệ thống CVD vô cơ. Do đó, tiếp theo tại nhiệt độ chất nền thấp, quá trình xử lý CVD polyme được điều khiển trong chế độ điều chỉnh chuyển khối lượng (mass-transport) trong khi đó quá trình xử lý CVD vô cơ được điều khiển trong chế độ điều chỉnh phản ứng bề mặt. Khi nhiệt độ chất nền tăng lên, quá trình xử lý CVD polyme phải chuyển từ chế độ điều chỉnh chuyển khối lượng tới chế độ điều chỉnh phản ứng bề mặt. Điều này trái ngược với

quá trình xử lý CVD vô cơ, ở đó sự chuyển xảy ra từ chế độ điều chỉnh bề mặt tại nhiệt độ chất nền thấp tới chế độ điều chỉnh chuyển khối lượng tại nhiệt độ chất nền cao hơn.

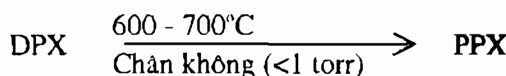
I.3. Các phương pháp CVD

Nhìn chung, một số phản ứng hóa học có thể xảy ra trong quá trình xử lý CVD, một ít trong số đó là lắng đọng nhiệt (hoặc nhiệt phân), khử, thủy phân, oxi hóa, thấm carbon, nitride hóa và trùng hợp. Tất cả các phản ứng này có thể được hoạt hóa bằng một loạt các phương pháp như nhiệt, plasma-assisted, laser, photo-assisted, quá trình số lượng nhiệt nhanh, tập trung ion hoặc chùm điện tử. Do đó, các quá trình xử lý CVD được gọi là CVD nhiệt, CVD trợ giúp plasma (plasma assisted CVD), CVD laser... Trong số đó, phương pháp kỹ thuật CVD nhiệt và CVD trợ giúp plasma được sử dụng rộng rãi, mặc dù quá trình xử lý CVD polyme bằng các phương pháp kỹ thuật khác đã có báo cáo.

I.3.1 CVD nhiệt (Thermal CVD)

Như cái tên đã nói lên, quá trình xử lý CVD nhiệt liên quan đến phản ứng hóa học bằng hoạt hóa nhiệt. Nguyên lý của CVD nhiệt có thể dễ dàng hiểu được từ các ví dụ sau đây về para- xylylenes:

Poly- paraxylylene thông thường được lắng đọng bằng quá trình xử lý CVD nhiệt trong ngành vi điện tử như là "quá trình xử lý Gorham". Vật liệu ban đầu đối với quá trình xử lý lắng đọng này (tiền chất) thường là chất dimer paracyclophane (DPX). Chất dime này phân ly ra để tạo nên các loại monome phản ứng, chất nhị trùng này sau đó trải qua cấu tạo hạt nhân và phát triển tạo nên màng mỏng polyme. Phản ứng sau đây xảy ra:



$$\text{DPX} \xrightarrow[\text{Chân không } (<1 \text{ torr})]{600 - 700^\circ C} \textbf{PPX}$$

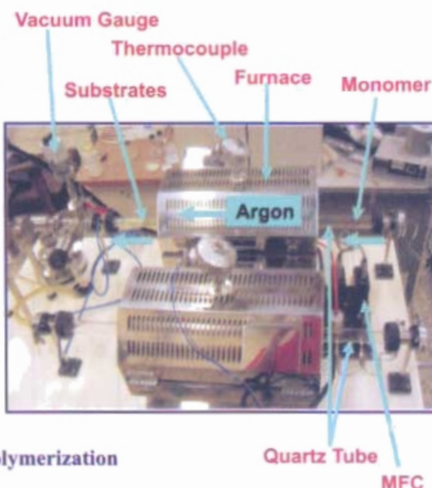
Chi tiết của quá trình trùng hợp và sự phát triển của lớp màng mỏng được trình bày trong các phần sau. Các lớp màng mỏng poly paraxylylene lắng đọng theo phương pháp này được cho là vật liệu chất điện môi thấp không đổi đối với các mạch tích hợp ultralarge scale (ULSI) nối liền với nhau.

I.3.2. CVD plasma- -Plasma Assisted CVD (còn được biết đến như là CVD nâng plasma hoặc PECVD)

Trong rất nhiều các ứng dụng công nghiệp, nhiệt độ cao liên quan đến quá trình xử lý nhiệt là không thể chấp nhận được. Từ lâu người ta đã

biết rằng sự có mặt của các hạt tích điện có thể mở ra các hướng nhỏ về phản ứng mới có năng lượng hoạt hóa thấp hơn so với năng lượng hoạt hóa của bản đối chiếu nhiệt của chúng. Điều này đạt được là do sự hình thành của các loại chất phản ứng kích thích khi có plasma, nó cho phép phản ứng diễn ra ở các mức nhiệt độ chất nền về căn bản là thấp hơn. Mô tả chi tiết về phản ứng hóa học plasma và phản ứng plasma khí là nằm ngoài phạm vi của phan này, và nó đã được xuất bản nhiều. Sự tồn tại của plasma tạo ra nhiều hơn số lượng cân bằng của các gốc tự do, nó phản ứng tại các mức nhiệt độ chất nền và dẫn đến các tốc độ lắng đọng có thể chấp nhận được. Góp phần vào việc làm giảm nhiệt độ chất nền, việc sử dụng plasma còn cho thấy một số ưu điểm riêng biệt. Ví dụ như, sự va chạm của các hạt tích điện mạnh có thể tạo ra các phản ứng phụ nhất định, mà những loại này không thể tạo ra chỉ riêng bằng CVD nhiệt. Do vậy, một số hydrocarbon không chứa các nhóm thông thường dễ trùng hợp như metan, etan và xyclohexan có thể được trùng hợp bằng PECVD. Trong lĩnh vực về màng mỏng polyme, PECVD được sử dụng rộng rãi để lắng đọng một số polyme ví dụ như ngày trước là poly-fluorohydrocacbon, và poly- perfluorocacbon, và gần đây là một loại vật liệu hoàn toàn mới có tên gọi là fluorinat monome trùng hợp plasma (PPFM) hay fluoropolyme. Chi tiết lắng đọng và tính chất của các màng này sẽ được thảo luận tới trong một số phần sau.





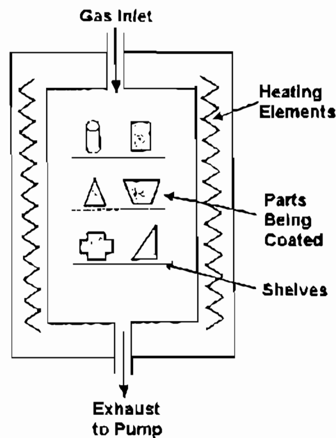
Hình 3.3. Ảnh thiết bị CVD

I.4. Kiểu bình phản ứng CVD

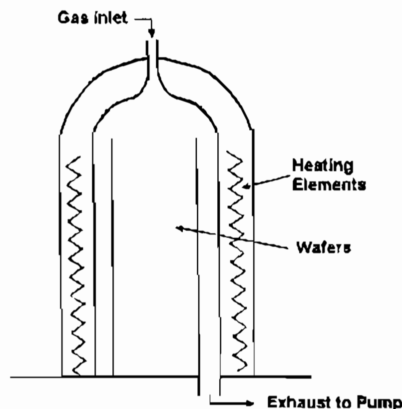
Như đã nói trong lời giới thiệu, CVD bao gồm nhiều kiểu bình phản ứng và kiểu xử lý. Việc lựa chọn kiểu xử lý/ bình phản ứng được quyết định bằng ứng dụng thông qua các yêu cầu đối với vật liệu chất nền, vật liệu và hình thái học lớp phủ, độ dày và độ đồng dạng của lớp màng, tính có thể sử dụng của tiền chất và giá thành. ở đây chúng ta đề cập đến một số kiểu thông thường của bình phản ứng sử dụng cho CVD.

I.4.1. Bình phản ứng thành bình nóng

Các bình phản ứng thành bình nóng tiêu biểu cho một trong các loại bình phản ứng CVD chính. Trong các hệ thống như vậy được trình bày sơ đồ trong hình 3. 4.



Hình 3.4. Bình phản ứng thành bình nóng

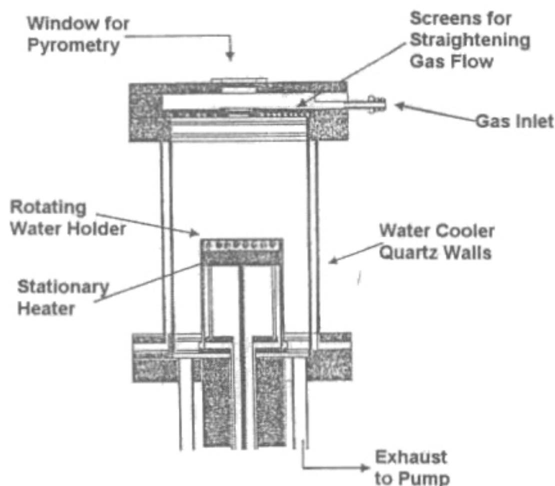


Hình 3.5. Sơ đồ bình phản ứng thành bình nóng với áp suất CVD thấp (LPCVD)

Ở hình 3.4, buồng chứa các bộ phận được bao quanh bằng buồng đốt để đốt nóng hệ thống. Các bộ phận được đưa vào trong hệ thống, hệ thống này được đốt nóng tới nhiệt độ mong muốn, và sau đó các khí hoạt động được đưa vào. Buồng phản ứng có thể được trang bị các ngăn để phủ cùng lúc cho nhiều bộ phận hoặc bình phản ứng được định cỡ cho các bộ phận quá rộng. Các hệ thống này thường được hoạt động dưới nhiệt độ rất cao và chỉ bị hạn chế bằng các vật liệu sử dụng trong cấu tạo buồng đốt, và ở áp suất giảm, tới hàng chục Torr. Hình3. 5 là sơ đồ bình phản ứng thành bình nóng đã được điều chỉnh tới áp suất CVD thấp (LPCVD) định lượng xử lý trong công nghiệp vi điện tử. Trong trường hợp này bệ đỡ chuyên dụng giữ một số lượng lớn (khoảng trên 100) các thanh silicon xếp cạnh nhau để xử lý cùng lúc. Nhìn chung, bình phản ứng thành bình nóng có ưu điểm là có thể xử lý định lượng lớn chất nền, và có nhiệt độ chất nền tương đối ổn định và vì vậy lớp phủ ngoài dày. Nhược điểm chính là thành bình cũng bị phủ dày, đòi hỏi tiếp theo phải làm sạch thường xuyên và gây ra các vấn đề về hạt, và kéo theo lượng nhiệt và năng lượng sử dụng cao hơn.

I.4.2. Bình phản ứng thành bình lạnh

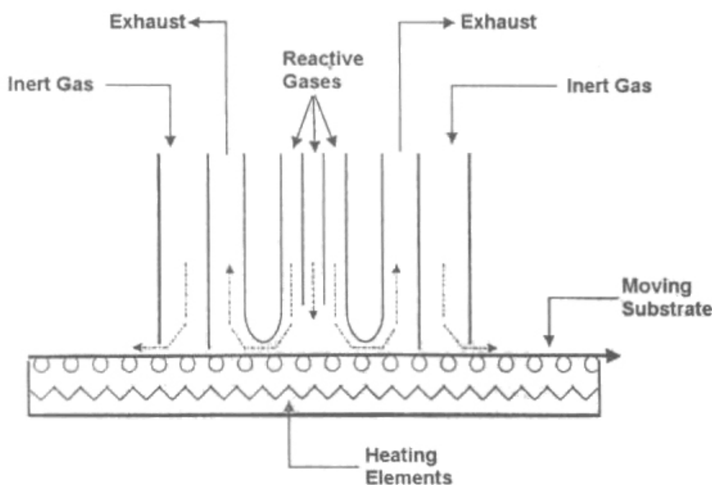
Bình phản ứng thành bình lạnh là một loại khác của bình phản ứng CVD. Trong hệ thống này, chất nền được đốt nóng nhưng thành bình được giữ lạnh. Hình 3. 6 là mô hình bình phản ứng CVD đĩa quay thành bình lạnh. Hệ thống này có các thành bình thạch anh giữ lạnh bằng nước, có giá đỡ xoay để giữ các thanh (silicon hoặc hợp chất bán dẫn) và nó được đốt nóng từ dưới. Các bình phản ứng thành bình lạnh thương mại khác, kể cả các bình phản ứng thanh đơn đốt nóng bằng đèn được sử dụng rộng rãi trong sản xuất vi điện tử, và các bình phản ứng dòng ngang đốt nóng cảm ứng... Các bình phản ứng thành bình lạnh thường được hoạt động ở áp suất tương đối cao, từ vài trăm torr tới áp suất khí quyển hoàn toàn và thường có các tiền chất phản ứng bị pha loãng trong khí chuyên chở. Hầu hết các quá trình CVD hợp chất bán dẫn sử dụng bình phản ứng kiểu này. Bình phản ứng thành bình lạnh làm giảm vật liệu lắng đọng trên thành bình, điều này có nghĩa là ít phải lau chùi, lượng nhiệt dùng ít hơn trên chất nền do thời gian làm nóng và làm lạnh nhanh hơn, lượng tiêu thụ năng lượng thấp hơn và không phải dùng thiết bị chân không. Nhược điểm chính của nó là độ ổn định nhiệt độ trên chất nền không cao, điều này làm cho độ dày lớp màng không đồng đều, cỡ định lượng ít hơn và ứng suất nhiệt có thể tồn tại trên chất nền nếu như đốt nóng/ làm lạnh quá nhanh.



Hình 3.6. Sơ đồ bình phản ứng CVD đĩa quay thành bình bình lạnh (cold- wall)

I.4.3. Bình phản ứng liên tục

Sự thay đổi chuyên dụng của bình phản ứng thành bình lạnh là bình phản ứng liên tục mà sơ đồ của nó trình bày trong hình 3.7. Trong hệ thống này, các bề mặt để phủ được chuyển xuống dưới vòi phun khí và được đốt nóng từ dưới. Trong một số trường hợp, chất nền (các thanh) được đặt ở dây chuyền chuyển động bên trên bộ trục lăn.



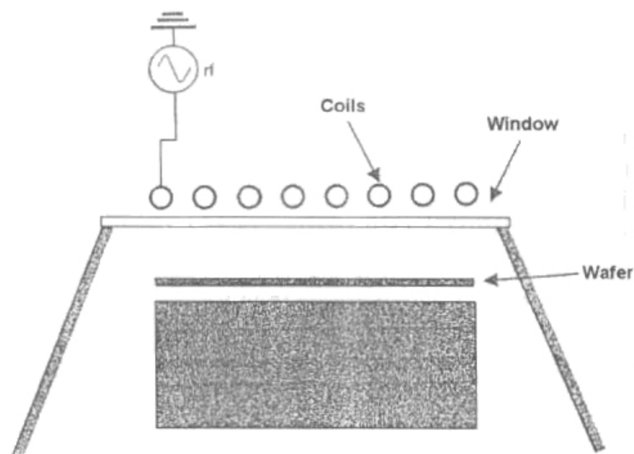
Hình 3.7. Sơ đồ bình phản ứng CVD liên tục

Trong các trường hợp khác, ví dụ như ứng dụng large- scale của lớp phủ quang (nghĩa là lớp phủ E thấp) trên thủy tinh, băng truyền chuyển động có thể chính là tấm thủy tinh nổi (float- glass). Các hệ thống này về cơ bản là thông với không khí bên ngoài. Các khí phản ứng được chứa trong "rèm cửa" của khí trơ ở phía khác của phạm vi lắng đọng. Hệ thống như vậy có ưu điểm là chúng có thể tạo ra sản phẩm kích thước lớn, và không phải sử dụng thiết bị chân không. Nhược điểm của nó là tốc độ tiêu thụ khí tương đối lớn, tính không ổn định trong độ dày lớp màng, nhiệt độ vận hành tương đối thấp do thể tích khá cao của khí sử dụng, hiệu suất sử dụng tiền chất khá thấp.

1.4.4. Bình phản ứng CVD ghép điện plasma

CVD nâng plasma (PECVD) hoặc CVD đỡ plasma (PACVD) là loại quá trình CVD nhỏ hơn nhưng cũng bao gồm rất nhiều kiểu bình phản ứng. Trong các hệ thống này plasma được sử dụng để phân ly khí tiền chất CVD thành các phân tử phản ứng hơn và nhỏ hơn. Điều này cho phép lắng đọng màng mỏng xảy ra với tốc độ cao hơn đáng kể và/ hoặc tại nhiệt độ thấp hơn. Chất nền có thể vẫn được đốt nóng nhưng thông thường chỉ tới vài trăm độ. Bình phản ứng plasma thông thường được hoạt động tại áp suất Torr tới phạm vi một số Torr. Hầu hết các hệ thống PECVD yêu cầu nhiệt độ thấp, hoặc plasma không cân bằng (phóng điện phát sáng) mà trong đó nhiệt độ electron cao hơn nhiều so với nhiệt độ trung hòa và nhiệt độ ion. Các bình phản ứng như vậy có rất nhiều hình dạng. Trong các bình phản ứng plasma ghép bằng điện dung, các thanh thông thường được đặt trên điện cực mạnh. Trong hệ thống ghép bằng điện dung, sơ đồ trong hình 3.8, plasma được nối điện qua một cuộn đặt dựa vào thành phần của buồng, chất nền được đặt trên bề mặt dưới plasma. Trong các hệ thống khác (nghĩa là trong máy gia tốc cộng hưởng điện tử, hệ thống ECR) từ trường được sử dụng để giữ và làm mạnh plasma.

So sánh với các quá trình CVD nhiệt, PECVD có ưu điểm là nhiệt độ chất nền thấp hơn, nghĩa là lớp màng có thể được lắng đọng trên chất nền không ổn định ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên nhược điểm là chất lượng lớp màng thường kém hơn, hình thái học lớp màng nhám hơn, bám dính nhiều tạp chất hơn, lớp màng và chất nền bị mất nhiều ion. Bên cạnh quá trình phóng điện phát sáng, còn có quá trình lắng đọng màng mỏng sử dụng nhiệt độ cao hay plasma nhiệt. Các quá trình này thường được gọi là quá trình "phun plasma" thông dụng hơn quá trình PECVD. Trong các hệ thống này, plasma nhiệt độ cao được dùng để phân ly tiền chất, sau đó các tiền chất được cô đặc lại để tạo thành chất nền mong muốn. Các plasma này mạnh hơn nhiều so với plasma nhiệt độ thấp và có thể tán nhỏ tiền chất rắn vì vậy chúng phổ biến hơn các quá trình CVD khác.



Hình 3.8. Sơ đồ bình phản ứng CVD ghép điện plasma

CVD đỡ laser hoặc photon sử dụng loại bình chuyên dụng, không phổ biến lắm, là một loại của quá trình CVD. Trong các trường hợp này, ánh sáng hoặc từ tia laser hoặc từ đèn có cường độ mạnh được dùng để thúc đẩy lắng đọng màng mỏng. Các photon có thể hoặc có sẵn trên bề mặt hoặc tương tác chỉ với các phân tử pha khí. Trong cả hai trường hợp, ánh sáng có thể ảnh hưởng tới phản ứng hóa học bằng đốt nóng đơn giản của khí/ bề mặt, hoặc bằng kích thích điện tử hoặc các phân tử hoặc chất rắn. Một trong các ưu điểm của CVD đỡ laser là đối với lắng đọng phân giải trong không gian, tại đó laser được tập trung mạnh và có thể được dùng để "vẽ vạch" (draw lines) của vật liệu lắng đọng. Điều này chỉ thiết thực đối với một số trường hợp hạn chế là các vật liệu đắt tiền, ví dụ như hiệu chỉnh mô hình hoặc tạo ra sai số trong các mẫu đầu tiên, đặc biệt là mạch tổ hợp.

CVD dây tóc nóng là một loại nhỏ của quá trình CVD mà nó đã được chứng minh là hữu ích trong những năm gần đây để lắng đọng kim cương và các vật liệu liên quan. Trong trường hợp này, một dây tóc rất nóng (1500 - 2000 ^{0}C) được dùng để phân ly một số khí tiền chất CVD, thông thường ở áp suất từ 10 - 100 Torr, tạo nên các loại gốc phản ứng. Chất nền được đặt cạnh dây tóc trong buồng xử lý và được đốt nóng tới nhiệt độ quá mức một chút (500 - 1000 ^{0}C).

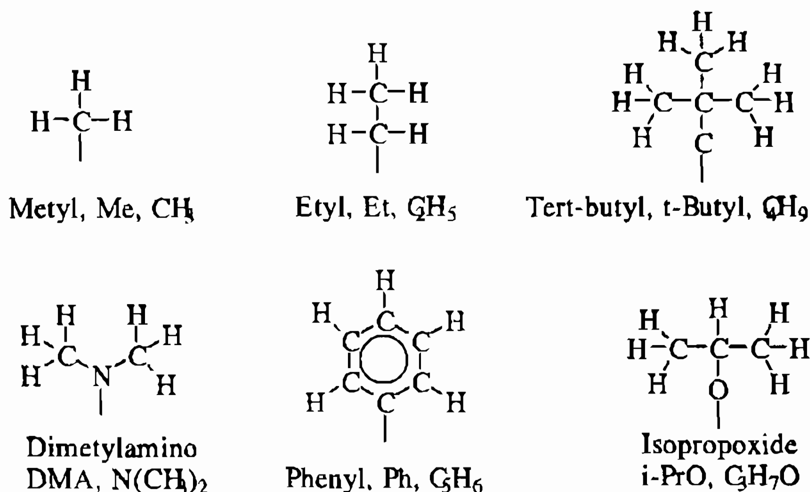
I.5. Các kiểu phản ứng và tiền chất CVD

I.5.1. Các chất có gốc và phối tử tiêu biểu

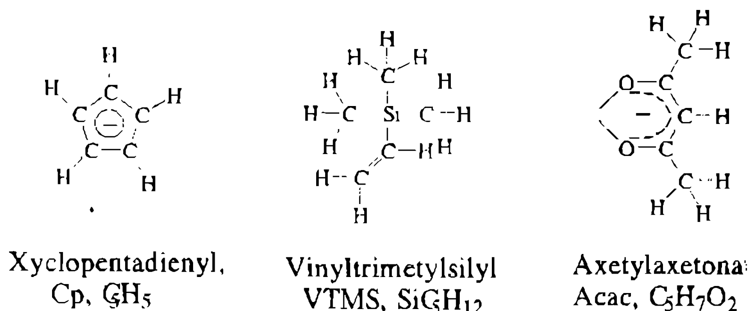
Nhiều loại vật liệu khác nhau có thể được lắng đọng bằng các phương pháp CVD, do đó kéo theo nhiều loại phản ứng và tiền chất hóa học. Đối

với bất kì vật liệu nào được sử dụng, thông thường cũng có rất nhiều tiền chất và quá trình xử lý có thể được dùng để lắng đọng nó. Cách chọn quá trình xử lý phù hợp dựa trên các yêu cầu về độ nguyên chất, hình thái học và giá thành đối với lớp màng thành phẩm, cộng với tính tương hợp với vật liệu chất nền. Phần này sẽ thảo luận chung về các kiểu tiền chất và phản ứng ứng dụng trong CVD, để ta có thể biết thêm chi tiết về nhiều loại vật liệu và ứng dụng CVD. Danh sách toàn diện các tiền chất và phản ứng cho các vật liệu đặc biệt có thể tìm thấy trong các sách khác.

Các phân tử tiền chất thông thường bao gồm các nguyên tố đáng chú ý (kim loại, chất bán dẫn, oxit...) liên kết hóa học với các nguyên tử khác hoặc gốc các phân tử (gốc chức hoặc phối tử). Các nguyên tử/gốc khác này phản ứng hoàn toàn trong khi xử lý CVD để lại các loại chất mong muốn trên chất nền. Mặc dù các tiền chất nguyên tố nguyên chất đôi khi mới được sử dụng, nhưng các tiền chất đơn giản hơn thông thường là các phân tử nhỏ trong đó nguyên tử trung tâm được liên kết với các loại khác như hydride, halide (F, chất lỏng, ít phổ biến hơn là Br hoặc I), hoặc gốc hữu cơ nhỏ như gốc metyl hoặc etyl. Các tiền chất khác là các phân tử kim loại hữu cơ phức tạp hơn bao gồm các nhóm chức lớn hơn như các gốc tertiary-butyl hoặc các phối tử phân bố từ các gốc carbonyl (CO) nhỏ tới các diketonate rộng. Các ví dụ tiêu biểu của các gốc và phối tử này được trình bày lần lượt trong hình 3.9 và hình 3.10.



Hình 3. 9. Các mẫu nhóm chức thường dùng trong các phân tử tiền chất CVD



Xyclopentadienyl, Cp, C_5H_5 — Vinyltrimetylsilyl VTMS, SiC_5H_{12} — Axetylaxetonat Acac, $C_5H_7O_2$

Hình 3.10. Các mẫu phối tử thường dùng trong tiền chất CVD

Sự lựa chọn tiền chất CVD được quyết định bởi nhiều yếu tố bên cạnh yêu cầu là nó phải chứa các nguyên tố đáng chú ý. Cần cân nhắc tới nhiệt độ lắng đọng yêu cầu, áp suất hơi của các loại tiền chất, giá thành và độ an toàn. Một số hóa chất này rất nguy hiểm. Các nguy hiểm này là có độ độc cao ($Ni(CO)_4$ hoặc AsH_3) tới dễ cháy (như SiH_4) hoặc dễ nổ (như B_2H_6) tới có tính ăn mòn (như TiCl sinh ra sản phẩm phụ HCl) hoặc là kết hợp của các loại trên. Các tiền chất kim loại hữu cơ thường có áp suất bay hơi thấp hơn, giá thành cao hơn, tính nguy hiểm ít hơn so với hydride và halide. Các nhóm chức hoặc phối tử trong các phân tử này có thể làm cho vật liệu nhiễm bẩn nếu chúng không được tẩy đi hoàn toàn, vì vậy sản phẩm cuối cùng yêu cầu độ tinh khiết cao.

Các phản ứng hóa học ứng dụng trong CVD, mặc dù rất đa dạng nhưng có thể sắp xếp vào các nhóm như nhiệt phân, khử hoặc oxy hóa, chúng ta sẽ bàn sau đây. Có thể viết các phản ứng hóa học một cách đơn giản, chỉ cho thấy sự biến đổi toàn bộ các chất phản ứng thành sản phẩm. Ở đây chúng tôi không quan tâm đến động lực học phản ứng, mặc dù các nghiên cứu thực nghiệm và mô hình chi tiết đã được tiến hành cho cả hai phản ứng pha khí hoặc bề mặt, trong một số hệ thống. Quá trình xử lý CVD bao gồm thoả hiệp giữa hóa học đồng nhất và hóa học không đồng nhất. Để thu được độ nguyên chất cao và hình thái học lớp màng tốt, phản ứng hóa học hạn chế tốc độ xảy ra trên lớp màng được ưa chuộng hơn là phản ứng hóa học hạn chế tốc độ xảy ra trong pha khí. Tuy nhiên, điều này có thể làm giảm tương ứng tốc độ lắng đọng. Nhiệt độ lắng đọng tăng lên đối với các phản ứng hóa học đã cho có thể làm cho tốc độ lắng đọng nhanh hơn. Nhưng điều này cũng làm cho các phản ứng pha khí mạnh hơn, kết quả lại tạo thành lớp màng kém. Một số ứng dụng, ví dụ như sản xuất bột, quá trình xử lý CVD đốt cháy và CVD đỡ plasma.

I.5.2. Các phản ứng nhiệt phân

Các phản ứng nhiệt phân là đơn giản nhất, hầu hết đều là các phản ứng CVD thuần túy. Ví dụ như, lớp màng silicon thường được lắng đọng

bằng silane phân ly nhiệt: $SiH_4 \rightarrow Si(s) + 2H_2$. Nếu như các điều kiện được lựa chọn chính xác, ví dụ như sự có mặt của số lượng lớn H_2 như là khí chuyền tải, phản ứng hóa học sẽ chủ yếu xảy ra trên bề mặt hơn là phân ly đáng kể silane trong pha khí. Đối với các phân tử nhỏ và nhẹ này, các phản ứng phân ly đơn phân tử pha khí phụ thuộc chặt chẽ vào áp suất, vì vậy sử dụng áp suất thấp (~ Torr) cũng có thể chấm dứt các phản ứng đồng nhất và cho phép phản ứng không đồng nhất chiếm ưu thế. Các phản ứng nhiệt phân khác sử dụng trong CVD bao gồm phân ly metan để tạo thành kim cương hoặc cacbon giống kim cương:



$$CH_4 \rightarrow C(s) + 2\,H_2$$

và phân ly niken cacbonyl để lắng đọng kim loại niken:



$$Ni(CO)_4 \rightarrow Ni(s) + 4\,CO.$$

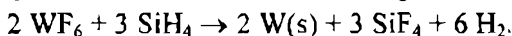
Phản ứng khử của các tiền chất halide được sử dụng rất phổ biến trong công nghệ CVD. Trong rất nhiều trường hợp, việc ứng dụng khí chuyên chở hydrogen làm cho chất khử thừa quá, như trong các trường hợp lắng đọng vonfram từ hexafluoride:



$$WF_6 + 3\,H_2 \rightarrow W(s) + 6\,HF$$

hấp phụ hoặc lắng đọng silicon từ chlorosilane: $SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow Si(s) + 4\,HCl$.

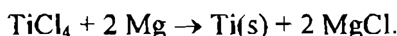
Trong các trường hợp khác, chất khử riêng rẽ được bổ sung vào, như trong trường hợp khử hexafluoride vonfram bằng silane:



$$2\,WF_6 + 3\,SiH_4 \rightarrow 2\,W(s) + 3\,SiF_4 + 6\,H_2.$$

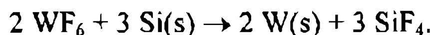
Có một số trường hợp khử nội phân tử, trong đó có cả hai nhóm khử và halide đều chứa cùng loại phân tử. Một ví dụ của nó là lắng đọng silicon carbide từ metyltrichlorosilane: $CH_3SiCl_3 \rightarrow Si(s) + 3\,HCl$.

Bay hơi kim loại được dùng như là chất khử trong nhiều quá trình xử lý nhất định, ví dụ trong trường hợp khử titanium tetrachloride bằng magie (Mg):



$$TiCl_4 + 2\,Mg \rightarrow Ti(s) + 2\,MgCl.$$

Như một sự lựa chọn, chất nền rắn hoạt động như là chất khử, như trong trường hợp khử hexafluoride vonfram bằng silicon:



$$2\,WF_6 + 3\,Si(s) \rightarrow 2\,W(s) + 3\,SiF_4.$$

Các quá trình như vậy có thể được gọi là phản ứng thay thế. Tuy nhiên trong trường hợp này, tốc độ lắng đọng và độ dày cuối cùng của lớp màng CVD bị hạn chế bởi sự tỏa rộng và hòa lẫn của các loại phản ứng thông qua chất rắn, tốc độ có thể khá chậm.

I.5.3. Các phản ứng oxy hóa và thủy phân

Các phản ứng oxy hóa và thủy phân được sử dụng rộng rãi cho lắng đọng các kim loại oxide. Trong các hệ thống này, oxy hoặc nước được

bổ sung vào hệ thống để oxy hóa tiền chất chính, khử các nguyên tử hydro hoặc halide. Một ví dụ kinh điển là oxy hóa của silane:

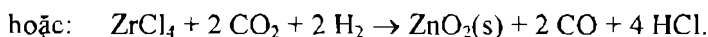


$$SiH_4 + 2\ O_2 \rightarrow SiO_2(s) + 2H_2O$$

hỗn hợp này có thể tự bốc cháy hoặc nổ. Ozone (O_3) thường được dùng để thúc đẩy oxy hóa, thường trong các trường hợp các tiền chất ít hoạt động như tetraethixysilane (TEOS). N_2O và CO_2 cũng được dùng như chất oxy hóa, như trong

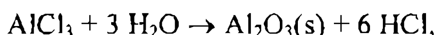


$$SiH_2Cl_2 + 2\ N_2O \rightarrow SiO_2(s) + 2\ HCl + 2\ Na,$$

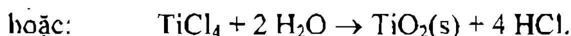


hoặc: $ZrCl_4 + 2\ CO_2 + 2\ H_2 \rightarrow ZnO_2(s) + 2\ CO + 4\ HCl.$

Các phản ứng thủy phân thường được dùng với các tiền chất chloride kim loại:

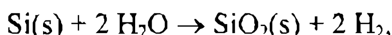


$$AlCl_3 + 3\ H_2O \rightarrow Al_2O_3(s) + 6\ HCl,$$



hoặc: $TiCl_4 + 2\ H_2O \rightarrow TiO_2(s) + 4\ HCl.$

Các chất nền rắn có thể được oxy hóa trực tiếp như trong oxy hóa bốc hơi của silicon:

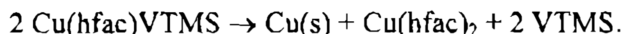


$$Si(s) + 2\ H_2O \rightarrow SiO_2(s) + 2\ H_2,$$

Điều này tạo ra oxide chất lượng cao, nhưng tốc độ phát triển tương đối chậm.

I.5.4. Các phản ứng không tỷ lệ

Các phản ứng không tỷ lệ là các phản ứng mà trong đó hai phân tử tương tự hoặc các phần (gốc/ nhóm) của phân tử, trao đổi thành phần tạo nên sản phẩm không đồng nhất. Rất nhiều nhưng không phải là tất cả các phản ứng CVD không tỷ lệ là phản ứng nhiệt phân. Phân ly diketonate đồng là một ví dụ có giá trị cho sự không tỷ lệ CVD. Cu(HFAC)VTMS cho thấy 1 nguyên tử đồng liên kết với một phối tử hexafluoroacetylacetonate (HFAC) và một phối tử vinyltrimethylsilane (VTMS). Đồng trong phân tử này có trạng thái formal + 1 oxy hóa do phối tử VTMS trung hòa. Hai trong số các phân tử chứa đồng này có thể phản ứng trên bề mặt, sinh ra một nguyên tử đồng lắng đọng trên bề mặt (trạng thái 0 oxy hóa), 1 nguyên tử đồng liên kết với hai phối tử hfac (trạng thái +2 oxy hóa), và hai phân tử VTMS tự do:



$$2\ Cu(hfac)VTMS \rightarrow Cu(s) + Cu(hfac)_2 + 2\ VTMS.$$

Nhiệt phân tetraethoxysilane (TEOS) tạo thành silocon dioxide:



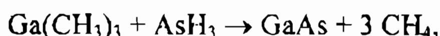
$$Si(OC_2H_5)_4 \rightarrow SiO_2(s) + 2\ C_2H_5OH$$

cũng là không tỷ lệ. Mặc dù phản ứng hóa học thực tế là phức tạp hơn nhiều, nó có thể được xem xét khi có hai trong số các ethoxy trong phân tử TEOS không tỷ lệ, sinh ra một phân tử ethylene (C_2H_4) và một phân tử ethanol (C_2H_5OH) và để lại một trong số các nguyên tử O, nguyên tử

này liên kết với nguyên tử Si. Một loại khác của phản ứng không tỷ lệ là trường hợp của lắng đọng alumina bằng monochloride. Trong trường hợp này, AlCl được sinh ra trong một phạm vi bằng phản ứng của HCl hay Cl_2 với Al(s). AlCl được chuyển tới chất nền, tại đó nó bị mất tỷ lệ sinh ra $AlCl_3$ trong khí và tạo thành Al(s) trên bề mặt. Điều này tiêu biểu cho quá trình chuyển bay hơi hóa học, có thể coi như là tập hợp con của CVD.

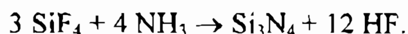
I.5.5. Phản ứng đồng lắng đọng

Loại cuối cùng của phản ứng CVD chúng tôi sẽ gọi nó là đồng lắng đọng. Điều này cho thấy lắng đọng từ hỗn hợp của tiền chất, tại đó các nguyên tử từ một số loại tạo nên lớp màng lắng đọng. Phương pháp này thông thường được dùng để lắng đọng các vật liệu hợp chất, mà ở đó lớp màng mong muốn được tạo thành từ một số nguyên tố. Các ví dụ của hệ thống CVD loại này bao gồm lắng đọng gallium arsemide từ trimethylgallium (TMG) và arsine:



$$Ga(CH_3)_3 + AsH_3 \rightarrow GaAs + 3\ CH_4,$$

cũng như là lắng đọng silicon nitride từ silicon tetrafluoride và ammonia:



$$3\ SiF_4 + 4\ NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 12\ HF.$$

Hầu hết các phản ứng CVD oxy hóa và thủy phân đều thuộc về loại đồng lắng đọng.

I.6. Các quá trình xử lý cơ bản CVD

Có nhiều nguyên lý hóa học và vật lý có thể điều chỉnh tốc độ lắng đọng và chất lượng lớp màng từ quá trình CVD. Ở đây chúng tôi chỉ giới thiệu về chúng ngắn gọn, nhưng người đọc có thể tham khảo các sách khác về CVD để biết thêm chi tiết. Các quá trình cơ bản dưới CVD có thể được chia nhỏ ra thành tác động mass transport và tác động hóa học, mỗi tác động có thể xảy ra trong cả hai pha khí và pha rắn. Tác động hóa học có thể được chia nhỏ ra nữa thành tác động nhiệt động lực học và tác động động lực học. Trong một số trường hợp, tác động riêng biệt có thể bị tách ra do tốc độ hạn chế và quá trình CVD có thể được nói thành "điều chỉnh mass transport" hay "điều chỉnh động lực học bề mặt". Thực ra, các phản ứng hóa học và chuyển dịch thường liên kết rất chặt chẽ, chúng có thể biến đổi do các điều kiện thực nghiệm.

I.6.1. Quá trình sử lý mass transport

- Các quá trình xử lý mass transport trong pha nước kéo theo các tiền chất CVD, thường trong khí chuyển tải, từ điểm thổi tới bề mặt được

phủ. Trong hầu hết các trường hợp, khí trong chế độ luồng liên tục và thông thường là dạng lớp mỏng, nhưng đôi khi có một số xáo trộn. Các tác động mass trasnport rất có thể bị hạn chế tốc độ trong bình phản ứng CVD rộng hơn, tại nhiệt độ cao hơn hoặc áp suất cao hơn. Đặc biệt tại áp suất thấp hơn, chuyền khuếch tán có thể quan trọng hơn chuyền đối lưu. Mass transport ít phụ thuộc vào nhiệt độ hơn là động lực học phản ứng hóa học. Vì vậy hệ thống sản phẩm CVD thường được bố trí thực hiện trong chế độ chuyền hạn chế, nhằm làm vững chắc hơn và dễ dàng điều chinh. Tốc độ lắng đọng còn có thể bị hạn chế cung cấp (supply-limited), nghĩa là bị xác định tốc độ mà tại đó các chất phản ứng được cung cấp vào trong hệ thống, hơn là tốc độ mà tại đó chúng được chuyển qua bình phản ứng tới bề mặt. Điều này có thể được chứng minh là tác động tải, tại đó tốc độ lắng đọng biến đổi mạnh cùng với điện tích bề mặt được phủ.

Bên cạnh thang độ bình phản ứng, được đo bằng đơn vị met, tác động mass transport pha bay hơi cũng có thể quan trọng trong CVD tại thang độ nhỏ hơn rất nhiều, được đo bằng đơn vị micromet. Điều này thường được quy là "thang độ đặc trưng" (feature scale). Trong phạm vi này, khí thông thường trong chế độ dòng phân tử hoặc trong chế độ chuyền, hơn là dòng liên tục. Hiện tượng này cũng rất quan trọng trong CVD có đặc trưng tỷ lệ bề ngoài rộng, nó có thể xảy ra không định trước trong phát triển hình thái học và có định trước trong các ứng dụng vi điện tử.

Mass transport trên bề mặt hoặc trong chất rắn cũng có thể tác động tới quá trình CVD, đặc biệt là về hình thái học của lớp màng phát triển. Khuếch tán nguyên tử trên bề mặt đóng vai trò quan trọng trong các bước khởi đầu hình thành hạt nhân lớp màng, và so sánh với các phản ứng hóa học lắng đọng nguyên tử trên bề mặt, có thể xác định được hình thái học và thành phần cấu tạo lớp màng. Khuếch tán phân tử trong chất rắn có thể tác động lên thành phần cấu tạo của lớp màng, đặc biệt là trong các trường hợp mà chất nền rắn chỉ là một trong các chất phản ứng.

I.6.2. Quá trình phản ứng hóa học

Các phản ứng hóa học xảy ra trong pha khí có thể ít hoặc rất quan trọng trong CVD, phụ thuộc vào hệ thống và thường được phân tích chi tiết. Các phản ứng pha khí thường có thể là rất quan trọng khi sử dụng nhiệt độ cao và áp suất bình phản ứng toàn phần cao, nhưng thường ít quan trọng tại áp suất bình phản ứng thấp. Rất nhiều hệ thống CVD được vận hành theo cách giảm thiểu các phản ứng pha khí để tránh tạo thành các hạt mà có thể ngăn cản lắng đọng lớp màng mong muốn. Cần chú ý rằng sự không có mặt của cấu tạo hạt nhân đồng nhất của các hạt không đồng nghĩa với việc các phản ứng hóa học pha khí cũng không xảy ra.

Ngược lại, các hệ thống CVD khác sử dụng các phản ứng pha khí để biến đổi các phân từ phản ứng mà chúng không phản ứng trên bề mặt thành các loại phản ứng. Các ví dụ trong đó cách này được sử dụng bao gồm các quá trình CVD cháy và CVD nâng plasma.

Các phản ứng hóa học xảy ra trên bề mặt rõ ràng đóng vai trò chính đối với lắng đọng lớp màng mong muốn. Động lực học của các phản ứng như vậy có thể được nghiên cứu chi tiết mặc dù chúng có thể hoặc không thể quyết định tốc độ lắng đọng toàn phần. Tuy nhiên, các phản ứng bề mặt thông thường đóng vai trò quan trọng trong xác định thành phần cấu tạo lớp màng, bám dính tạp chất và phối hợp với quá trình phân tán bề mặt, hình thái học lớp màng.

Phân tích nhiệt động lực học của hệ thống CVD, có thể giúp để lựa chọn nồng độ chất phản ứng, áp suất và nhiệt độ sử dụng cho hệ thống hóa học đã biết. Sự phân tích như vậy có thể cung cấp thông tin về thành phần cấu tạo của vật liệu lắng đọng cũng như là hiệu suất tối đa đối với công dụng của các chất phản ứng. Tuy nhiên, phân tích nhiệt động lực học chỉ đưa ra thông tin về kết quả có thể về mặt lý thuyết, mà có thể trên thực tế không đạt được. Các hệ thống CVD thông thường không hoạt động tại trạng thái cân bằng hóa học, mặc dù một số hệ thống ví dụ như lắng đọng silicon từ chlorosilane có thể đạt được (come close).

Năng lượng tự do của phản ứng CVD đã nói cung cấp thông tin đáng tin cậy cho các điều kiện lý thuyết. Sự biến đổi âm trong năng lượng tự do ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) chỉ ra rằng quá trình này rất có thể tiếp tục theo hướng mong muốn (lắng đọng lớp màng), trong khi năng lượng tự do chuyển thành dương chỉ ra rằng nó có thể tiếp tục theo hướng ngược lại (ăn mòn lớp màng). Năng lượng tự do enthalpy của phản ứng, có chứa giá trị entropy. Vì vậy phản ứng thu nhiệt có thể được sử dụng trong quá trình CVD nếu sự biến đổi entropy là dương hoặc nhiệt độ đủ cao. Minh họa cho điều này là phản ứng giữa WH_6 và H_2, tại đó nhiệt của phản ứng ở 500^{oK} là +83kj/mol, nhưng nhiệt có thể bị chế ngự bằng cách tăng nhanh entropy để tạo ra sự biến đổi năng lượng tự do toàn bộ là -84 kj/mol. Một phản ứng tỏa nhiệt có khả năng được sử dụng nhiều hơn trong quá trình CVD mà không cần chú ý đến dấu hiệu biến đổi entropy.

Các phân tích nhiệt động lực học, dưới hình thức các tính toán về trạng thái cân bằng hóa học đã được thực hiện cho nhiều hệ thống CVD. Tuy nhiên các phân tử này đòi hỏi các thông tin về enthapy, entropy và nhiệt dung cho tất các các phân tử được phân tích, mà những dữ liệu này không phải lúc nào cũng có sẵn, đặc biệt là đối với các tiền chất CVD gần đây. Việc bắt buộc có thể được thực hiện trên các tính toán cân bằng như là cách bắt đầu sát nhập giới hạn động lực học.

Động học của các phản ứng hóa học có thể ngăn chặn không cho các phản ứng xảy ra mặc dù nhiệt động lực học cho thấy rằng phản ứng có thể xảy ra. Ví dụ, silane là không bền về mặt nhiệt động lực học với silicon và hydrogen thậm chí ở nhiệt độ phòng, nhưng nó lại bị hạn chế về mặt động học đủ để cho phép nó được tạo thành và được chuyển trong bình khí. Trong các trường hợp như vậy, kiến thức về động học phản ứng hóa học, hoặc trong chất khí hoặc trên bề mặt, đóng vai trò quan trọng để hiểu cặn kẽ về hệ thống CVD. Thu được kiến thức về tất cả động học hóa học của quá trình CVD là công việc tương đối khó. Đó là nhiệm vụ đòi hỏi các dữ liệu động hóa học thu được trong các điều kiện phản ứng, mà các điều kiện này thường không có đối với các phân tử sử dụng như là các tiền chất CVD. Mặc dù vậy rất nhiều các cơ chế phản ứng hóa học chi tiết đã được phát triển cho các hệ thống CVD trong những năm gần đây. Tuy nhiên, đối với quá trình CVD đặc biệt, nó thường đủ để nhận dạng một số bước phản ứng mà các phản ứng đủ chậm để có thể xác định được tốc độ.

Trong những năm gần đây, việc sử dụng các mô hình để tính toán mà mô tả chi tiết các dòng phản ứng hóa học này đã tăng lên một cách đều đặn. Chúng được sử dụng để giúp phát triển và tối ưu hóa các thiết bị và quá trình xử lý CVD. Khuynh hướng này là kết hợp của nhiều yếu tố. Trước tiên, đó là sự phức tạp của các quá trình CVD tăng lên và nhiều yêu cầu nghiêm ngặt đòi hỏi ở chúng, có nghĩa là phương pháp Edison truyền thống thực hiện không lâu hơn, đủ tốt, đủ nhanh. Thứ hai là, giá thành của các thiết bị phát triển và chế tạo CVD đã tăng lên đáng kể, đặc biệt là đối với các ngành công nghiệp vi điện tử và quang điện tử mà ở đó việc chế tạo bình phản ứng cấp độ CVD đòi hỏi phải đầu tư nhiều triệu USD. Thứ ba là, giá thành của năng lượng để tính toán giảm xuống nhanh chóng đã kéo theo giá thành của kim loại và mô hình số giảm xuống có lợi cho cái thứ hai. Kiểu mô hình này mà được nói đến ở những cuốn sách khác viết về CVD.

II. Lắng đọng pha hơi hóa học Polyme (CVP)

II.1. Giới thiệu

Lắng đọng pha hơi hóa học polyme (CVP) đòi hỏi các yếu tố sau đây:

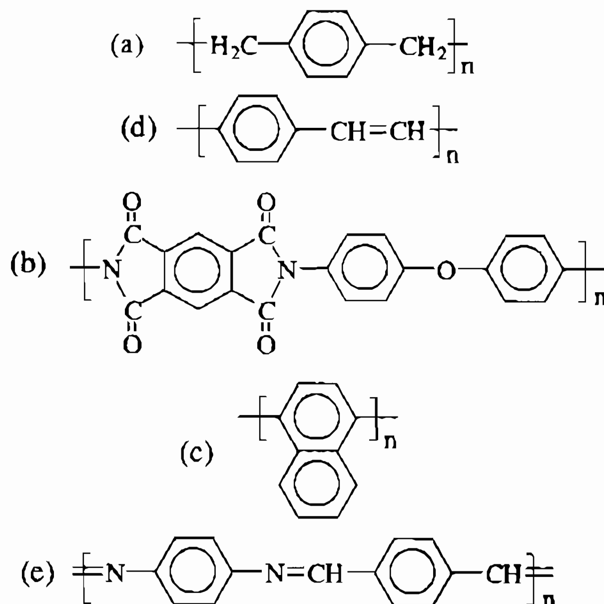
Giai đoạn đầu chỉ xảy ra trên bề mặt.

Tốc độ giai đoạn truyền phải lớn hơn rất nhiều tốc độ của giai đoạn đầu và giai đoạn cuối.

Tính linh động bề mặt của các monome phải cao

Các monome phải bền vững trong các điều kiện lắng đọng. Mặc dù các yêu cầu CVP đòi hỏi có vẻ như đơn giản và có các ưu điểm đáng kể,

vẫn có một số nhỏ các polyme tổng hợp bằng cách sử dụng phương pháp kỹ thuật này.



Hình 3.11. Một số polyme lắng đọng thông thường sử dụng CVP
(a) paraxylylene, (b) polyimide, (c) polynapthalene, (d) poly p-phenylene vinylene, và (e) polyazomethine.

Chỉ mới gần đây, mối quan tâm đến các lớp phủ này mới trở nên mạnh mẽ, đặc biệt là về ngành công nghiệp vi điện tử, mặc dù là sự lắng đọng polyme bằng CVP đã có từ năm 1947. Câu trả lời cho mối quan tâm này nằm ở chỗ là các tính chất vật liệu của lớp màng như hằng số điện môi thấp, hấp thụ độ ẩm thấp và chống ăn mòn tốt cũng như là khả năng có một không hai của quá trình xử lý CVP. Các polyme này và cơ cấu trùng hợp của chúng cùng với các tính chất của lớp màng thu được được chú trọng trong phần này. Các polyme sau đây được thảo luận một cách riêng rẽ:

Poly-p-pylylene (Parylenes)

Polyimides

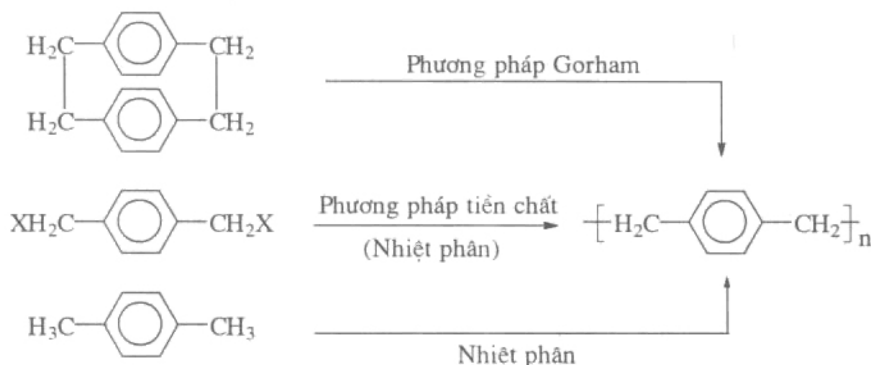
Polynapthalenes

Polyphenylene Vinylenes

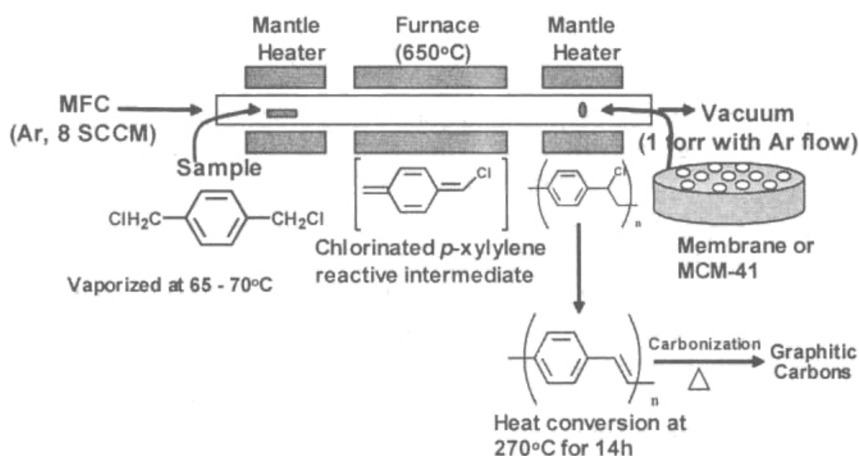
Polyazomethines

Hình 3.11 và hình 3.12 cho thấy các mẫu polyme thuộc về mỗi họ trên, mỗi một polyme trong số đó, cơ chế trùng hợp và lắng đọng của chúng sẽ được bàn dưới đây.

Thêm vào những điều đã nói ở trên, có một số báo cáo về các polyme khác lắng đọng bằng CVP, tuy nhiên vẫn chưa được nghiên cứu rộng rãi. Các báo cáo về 4- fluorostyrene, polypyrrole và epoxy- amine polyme có thể tìm đọc ở những tài liệu khác.



Hình 3.12. Các cách tổng hợp khác nhau tiến hành lắng đọng màng mỏng polyme



Hình 3.13. Sơ đồ chế tạo hệ thống lắng đọng ứng dụng phương pháp CVD để lắng đọng parylene

II.1.1. Poly-p-xylylenes (Parylenes)

Có một số parylene polyme lắng đọng sử dụng CVP. Về cơ bản, chúng đều là chất dẫn xuất của paraxylylene. Parylene không thay thế ở đây là parylene-N. Trong phần thảo luận tiếp theo, parylene-N và các chất tương tự của nó sẽ được thảo luận sau.

Một trong các nghiên cứu đầu tiên về tổng hợp pha hơi parylene là của Szwarc. Ông đã công bố nhiều báo cáo chi tiết về hóa học và các ứng

dụng của parylene trong công nghệ lớp phủ ngoài. Trong công trình tiên phong của mìnhh, ông đã báo cáo về sự trùng hợp tự nhiên p- xylylene khi ngưng tụ để tạo nên poly- p- xylylene. Tuy nhiên phương pháp này có một số hạn chế thực tiễn như hiệu suất thấp, bị các sản phẩm phụ bám dính và polyme thu được có liên kết ngang yếu. Sau này một cách tổng hợp mới nhằm lắng đọng parylene tuyến tính đã được Gorham công bố, phương pháp này mở đầu cho các ứng dụng thương mại của lớp phủ parylene. Cách trùng hợp này được phổ biến rộng rãi và nó sẽ được coi là quá trình Gorham. Quá trình này cho thấy rằng di-p-xylylene ((2,2) para-cyclophane) bị tách ra về mặt định lượng (quantitively cleaved) tại áp suất thấp (< 1mm) trải qua nhiệt phân hơi ở ~ 600^0C để tạo thành lớp phủ parylene đồng nhất. Các khái niệm cơ bản về trùng hợp sau này được nhiều nhà nghiên cứu phân tích thêm.

Mặc dù quá trình Gorham là phương pháp trùng hợp parylene phổ biến nhất, nhưng vẫn có ít nhất là hai nghiên cứu khác về phương pháp trùng hợp parylene. Hình 3.13 là các sơ đồ trùng hợp khác nhau sử dụng cho CVP của màng mỏng, và tạo ra parylene của nhóm tin đại học Kore university.

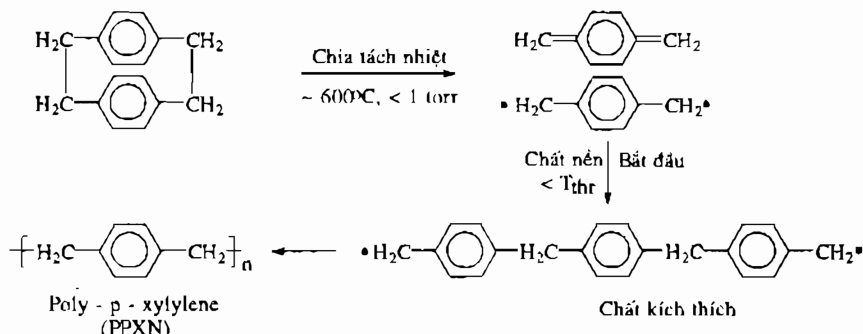
II.1.2. Cơ chế trùng hợp và sự tạo thành màng mỏng

Sự trùng hợp bay hơi hóa học của màng mỏng parylene xảy ra thông qua trùng hợp gốc tự do. Sơ đồ khái quát quá trình phản ứng bay hơi hóa học, sử dụng quá trình Gorham được trình bày trong hình 3.14. Cơ chế trùng hợp như sau:

Tiền chất paracyclophane thăng hoa trong chân không (nhiệt độ ~ 150^0C) và sau đó hơi được chuyển vào buồng nhiệt phân nhiệt độ cao (được giữ vào khoảng 600^0C) sẽ xảy ra tách liên kết CH_2-CH_2. Điều này dẫn tới sự hình thành của hai phân tử monome p-xylylene (PX). Bằng chứng thực nghiệm cho sự phân tách này và dẫn đến sự tạo thành các monome được các nhà nghiên cứu tìm ra một cách trực tiếp hoặc gián tiếp. Monome PX có cấu trúc tetraolephine (hoặc quinonoid) trạng thái cơ bản và nghịch từ (đơn cực). Trong trạng thái bị kích thích, có cấu trúc benzen là gốc đôi (ba cực). Sự chênh lệch năng lượng giữa hai cấu trúc này chỉ là 12 kcal/mol, vì vậy có phần chiết đáng kể của các gốc đôi (ba cực) sau khi nhiệt phân. Hơn nữa, các tính toán lý thuyết cho thấy rằng thậm chí trong trạng thái quinonoid, phân tử rất dễ phản ứng và việc bổ sung gốc tự do có thể xảy ra dễ dàng.

Sự khơi mào chuỗi bắt đầu (chain initation) xảy ra khi hai gốc được kết nối lại để tạo thành hai gốc dime và tiếp tục hơn nữa. Đây là một phản ứng thu nhiệt yêu cầu nhiệt khi tạo thành là 16 kcal/mol. Do có liên quan đến năng lượng, sự bắt đầu chuỗi không thể xảy ra trong pha khí tại

áp suất thấp. Khi monome được hấp thụ trên bề mặt của chất nền, người ta tin chắc rằng nồng độ cục bộ cao của monome sẽ thúc đẩy hình thành hai gốc nhờ sự trợ giúp của các lực Van der Waals. Mô hình phát triển đối với trùng hợp lắng đọng pha hơi của parylene-N chỉ ra rằng sự bắt đầu là phản ứng bậc ba có năng lượng hoạt hóa là 24,8 kcal/mol.



Hình 3.14. Cơ chế trùng hợp của paraxylylene có paracyclophane như là chất liệu kích thích

Sự lan truyền chuỗi xảy ra khi các phân tử monome của các gốc tự do phản ứng với hai gốc trên bề mặt. Việc bổ sung đơn vị monome vào hai gốc dime là quá trình tỏa nhiệt là 18,4 kcal/mol. Do đó, tốc độ lan truyền về cường độ là lớn hơn nhiều lần so với tốc độ của sự bắt đầu, tạo thành lớp màng mỏng. Beach đã đưa ra độ dày thẩm thấu, nghĩa là khoảng cách trong lớp màng mà các phân tử monome có thể khuếch tán trước khi phản ứng, trong khi giai đoạn lan truyền là xấp xỉ 400 nm, mặc dù tốc độ giảm xuống nhanh chóng cùng với độ dày.

Mặc dù không có dữ liệu nào trong cơ chế kết thúc chuỗi được công bố, nhưng nói chung người ta thường cho rằng sự kết thúc chuỗi xảy ra khi hai gốc ở các đầu chuỗi phản ứng hoặc khi phía cuối gốc tự do của chuỗi lan truyền bị vùi quá sâu trong lớp màng. Chứng cớ về các đuôi chuỗi polyme hoạt động đã được cung cấp do sự phát hiện ra lõi thuận từ (paramagnetic center) có nồng độ cao trong lớp màng vừa điều chế.

Các polyme thu được là tinh thể và nói chung người ta thừa nhận rằng sự kết tinh diễn ra sau quá trình trùng hợp.

II.1.3. Ảnh hưởng của các thông số lắng đọng lên sự phát triển của lớp màng

Các mô hình định lượng có khả năng lý giải một cách triệt để quá trình lắng đọng parylene. Hơn nữa các mô hình này còn đưa ra một số thông số lắng đọng có thể bị biến đổi để phù hợp với lắng đọng màng mỏng cho các ứng dụng khác nhau. Chúng cho thấy rằng tốc độ biến

mất/tiêu thụ của monome trong quá trình lan truyền là lớn hơn nhiều so với tốc độ tương tự của bắt đầu chuỗi và được quyết định chủ yếu do áp suất từng phần monome và nhiệt độ chất nền. Tác động của hai thông số đó là áp suất và nhiệt độ chất nền sẽ được thảo luận sau đây.

Áp suất:

Đối với parylene, Beach và gần đây là Gorham và Desu đã lập thành công thức phương trình sau đây liên kết tốc độ phát triển màng với áp suất:

$$\gamma = \left(\frac{2}{\lambda\rho^3}\right)^{1/4}\left(k_i k_p D^2\right)^{1/4}\left(\frac{\rho}{K_H P_0}\right)^{1,5} p^{1,5} \qquad (2)$$

trong đó, γ là tốc độ phát triển, ρ là nồng độ tập trung của monome (tính bằng g/cc), p là áp suất monome, ki và kp lần lượt là hằng số tốc độ lan truyền và bắt đầu, D là hằng số khuếch tán của monome trong màng, và p_0 là áp suất hơi monome, K_H là hằng số Henry. Như có thể thấy trong phương trình, tốc độ phát triển tăng lên khi áp suất hơi tăng lên. Hình 3.15 là các bằng chứng thực nghiệm về sự phụ thuộc của tốc độ phát triển vào nhiệt độ. Tốc độ lắng đọng của parylene-N tăng lên $p^{1,5}$ như đã dự đoán ở mô hình.

Điều này có thể là do khi áp suất hơi monome tăng lên, số lượng của các loại monome hoạt động mà có thể tham gia vào phản ứng hóa học dẫn tới tạo thành màng tăng lên.

Nhiệt độ chất nền:

Trong các mô hình của mình, Beach, Gaynor và Desu cũng đã nghiên cứu các phương trình về sự phụ thuộc vào nhiệt độ chất nền của tốc độ phát triển như sau:

$$\frac{\partial \ln\gamma}{\partial(1/T)} = \frac{-E_i - E_p - 2E_D + 6\Delta H_v}{4R} \qquad (3)$$

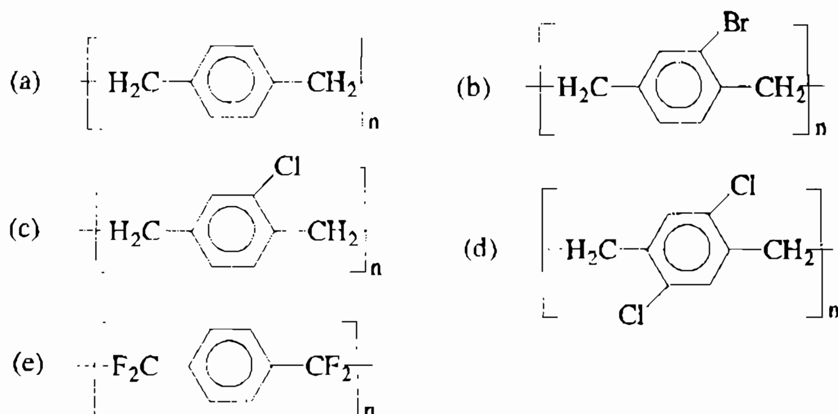
trong đó, Ei, Ep, ED lần lượt là năng lượng hoạt hóa của bắt đầu khơi mào, phát triển mạch kết thúc chuỗi, ΔHv là nhiệt bay hơi. ở đây như đã nói từ trước, Ep = 8,7 kcal/mol, Ei = 24,8 kcal/mol, và năng lượng hoạt hóa phức hợp được tính bằng công thức:

$$E_\gamma = -R\left(\frac{\partial \ln\gamma}{\partial(1/T)}\right)$$

và được tính là -9 kcal/mol. Quy luật tốc độ lắng đọng được Carion và các cộng sự đưa ra cho giá trị là - 6,22 kcal/mol. Cả hai kết quả này cho thấy quy luật lắng đọng có năng lượng hoạt hóa âm, điều này có nghĩa là, khi nhiệt độ chất nền tăng lên, tốc độ phát triển giảm xuống. Vì vậy khi nhiệt độ chất nền cao nhất thì tốc độ lắng đọng không đáng kể.

Nhiệt độ cao nhất này thường được gọi là nhiệt độ ngưỡng hay nhiệt độ "trần" (Tthr). Nhiệt độ trần là một thông số thực tế quan trọng của CVD polyme, do nó có thể xác định giới hạn có thể áp dụng được của chúng. Do đó, các nghiên cứu sau đây xác nhận sự phụ thuộc ngược lại của tốc độ lắng đọng với nhiệt độ chất nền. Rõ ràng là, tốc độ lắng đọng rất cao (gần 250 nm/ phút) có thể đạt được khi chất nền được duy trì ở nhiệt độ đủ thấp. Điều này hoàn toàn ngược lại với hệ thống CVD vô cơ.

Cả áp suất và nhiệt độ chất nền, không chỉ quyết định tốc độ phát triển của các polyme mà còn xác định trọng lượng phân tử trung bình của polyme thu được.



Hình 3.15. Các chất tương tự parylene lắng đọng pha hơi hóa học (a) polyparaxylylene (PPX-N), (b) polybromoparaxylylene, (c) polychloroparaxylylene (PPX-C), (d) polydichloroparaxylylene (PPX-D), và (e) polyetrafluoroparaxylylene (AF-4)

II.1.4. Các chất dẫn xuất thay thế của parylene- N

Kể từ khi phương pháp lắng đọng paraxylylene lần đầu tiên được Gorham phát triển, nhiều nhóm nghiên cứu đã tổng hợp được vô số các chất tương tự thay thế của parylene- N. Hình 3.15 cho thấy các cấu trúc của polyme được báo cáo thông thường thuộc về họ parylene. Trong số đó, những chất phổ biến là: poly-chloro-p-xylylene (parylene-C), poly-bromo-p-xylylene (parylene-B), poly-dichloro-p-xylylene (parylene-D), poly-tetrafluoro-p-xylylene (parylene-F hay đôi khi còn gọi là AF-4). Tất cả chúng đều có thể lắng đọng pha hơi bằng cách sử dụng quá trình tổng hợp Gorham. Trừ parylene- F, các tiền chất (chất liệu bắt đầu dime) đối với tất cả các polyme này đều có thể thương mại hóa. Tất cả các polyme này diễn ra sau cơ chế trùng hợp tương tự như các polyme mô tả trong phần trước, mặc dù các thông số lắng đọng cố định như nhiệt độ ngưng

tụ ngưỡng (nhiệt độ trần) và nhiệt độ nhiệt phân tối ưu là khác nhau. Các parylene là ứng cử viên đặc biệt tiềm năng như là vật liệu kết nối cho các ứng dụng hằng số điện môi thấp và đã có một số báo cáo về tổng hợp và tính chất màng mỏng parylene.

II.1.5. Tính chất

Parylene trùng hợp bay hơi hóa học nói chung là có độ kết tinh cao và không hòa tan trong hầu hết các dung môi hiện có thậm chí cả ở nhiệt độ cao. Do là ứng cử viên tiềm năng cho vật liệu liên kết đôi liên hợp, chúng đã được nghiên cứu một cách kĩ lưỡng về cấu trúc tinh thể, tính chất nhiệt, điện và quang.

a) Cấu trúc tinh thể

Tinh thể của parylene hạn chế trong phạm vi cỡ submicron phân tán tự nhiên trong chất nền vô định hình. Cấu trúc tinh thể và hình thái học của parylene phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ chất nền. Các báo cáo gần đây chỉ ra rằng khi nhiệt độ chất nền ở trên -50 ^{0}C, trùng hợp xảy ra trước, và tiếp theo mới là kết tinh. Tuy nhiên ở nhiệt độ dưới -50 ^{0}C, diễn ra sự thay đổi cơ chế. Monome hấp thụ kết tinh trước và sau đó mới trùng hợp. Trong cả hai trường hợp, lớp màng thu được có độ kết tinh cao (~ 60%). Paraxylylene-N tồn tại trong cả hai trạng thái kết tinh, a và b, sự khác nhau là ở chỗ cấu trúc tinh thể của a là monoclinic (nếp uốn đơn nghiêng) trong khi của b là hình sáu cạnh. Dưới các điều kiện lắng đọng điển hình của quá trình Gorham, parylene kết tinh thành hình, nhưng nó có thể chuyển thành b do đốt nóng hoặc kéo giãn.

b) Tính chất nhiệt

Nhìn chung parylene là các polyme có điểm sôi cao (> 300 ^{0}C). Chúng có cơ chế phân ly khác nhau khi ủ trong môi trường khí (hoặc oxy) và môi trường trơ. Trong môi trường trơ, sự nóng chảy hầu như luôn đi kèm với phân ly. Trong trường hợp này, điều không rõ ràng là liệu quá trình liên quan đến phân ly như là sự mở đầu cho nóng chảy hay chỉ đơn thuần là hiện tượng đồng qui hoặc là sự kết hợp của cả hai. Dù trong bất kỳ trường hợp nào, sự thóai biến nhiệt trong môi trường trơ xảy ra khi nhiệt độ vượt quá 400^{0}C. Tuy nhiên, khi ủ trong môi trường khí hoặc oxy, phân ly xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn nhiều (khoảng 250^{0}C). Điều này chứng tỏ rằng trong môi trường oxy, các gốc peroxy tạo ra liên kết CH_2 trong parylene khi ủ, làm phân tách chuỗi và dẫn đến phân ly. Các nghiên cứu về lớp màng ủ trong không khí cho thấy oxy gắn chặt trên bề mặt của lớp màng.

Độ bền nhiệt là một tiêu chí quan trọng đối với các ứng dụng vi điện tử và vì vậy nó đã được tập trung nghiên cứu. Một điều rõ ràng là, parylene- N bền nhiệt tới tận 480^{0}C trong môi trường trơ, cao hơn nhiều so với phân ly từ từ.

c) Tính chất điện

Parylene có các tính chất điện đáng chú ý như là lớp màng cách điện. Việc nghiên cứu tính chất điện thường được thực hiện bằng cách đổ đầy polyme vào giữa tụ điện phẳng song song và tiến hành đo điện dung. Nhìn chung parylene có hằng số điện môi rất thấp phân bố trong khoảng từ 2,4 đến 3,2 (Xem bảng 1) và hằng số điện môi này là lượng bất biến của nhiệt độ độ ủ. Hằng số điện môi thấp là do trong các polyme này độ phân cực điện chỉ góp phần đáng kể vào hằng số điện môi. Thêm vào đó, tính chất không cực, đối xứng cao của polyme làm cho hệ số tiêu tán (distion) rất thấp. Cũng cần chú ý rằng màng mỏng parylene có độ bền phá hủy điện môi cao (> 2 MV/cm). Các tính chất này cùng với các ưu điểm có một không hai mà CVP có đã lý giải tại sao người ta lại vô cùng quan tâm đến việc chế tạo các màng mỏng polyme này.

d) Tính chất quang

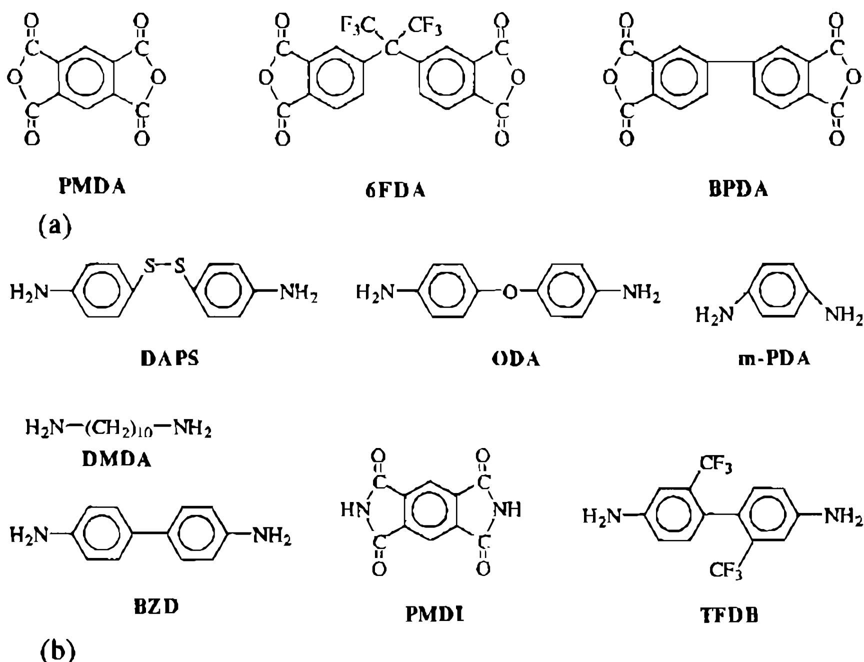
Bảng 1. Tóm tắt tính chất cơ, nhiệt, điện, quang của màng mỏng parylene lắng đọng ứng dụng CVD

Tính chất	PPX-N	PPX-C	PPX-D	PPX-F (AF-4)
Cơ				
Độ bền kéo giãn (psi)	8000-11000	10000	4000-13000	6200
Mật độ (gm/cc)	1.1	1 29	1.42	1.51
Độ giãn đứt	20-250	200	10	100
Hấp thụ nước (%, 24 giờ)	<0.1%	<0.1%	<0.1%	-
Nhiệt				
Điểm sôi (^{0}C)	420	290	380	500
CTE tuyến tính ($10^3/^0$C)	3 - 8	3 - 8	3 - 8	-
Nhiệt độ chuyển tinh thể (^{0}C)	60 - 70	80 - 100	80 - 100	110
Tính dẫn nhiệt tại 25 ^{0}C (cal/s.cm K)	2.9×10^{-4}	2.9×10^{-4}	-	-
Nhiệt độ oxy hóa (^{0}C) (thấp)	150	180	-	250
Điện				
Hằng số điện môi (1 MHz)	2.65	2.95	2.8	2.32
Yếu tố tiêu tán	6×10^{-4}	$1\ 3 \times 10^{-4}$	2.3×10^{-4}	7×10^{-4}
Độ bền phá hủy (MV/m)	2.3	1.9	>2	>2
Điện trở suất thể tích (ohm-cm)	$1\ 4 \times 10^{17}$	8.8×10^{16}	2×10^{16}	5×10^{16}
Điện trở suất bề mặt (ohm)	10^{13}	10^{14}	5×10^{16}	1.3×10^{14}
Quang				
(λ = 632,8 nm)				
Chiết xuất (trên mặt phẳng)	1.665	1.647	1.645	1.55
Chiết xuất (ngoài mặt phẳng)	1.609	1.629	1.678	1.45

Nhìn chung tính chất quang học của màng mỏng là vô cùng quan trọng trong các ứng dụng như ống dẫn sóng quang học, lớp phủ chống phản xạ và bộ lọc quang. Màng mỏng parylene là trong suốt trên toàn bộ quang phổ quan sát thấy có chiết suất trong khoảng từ 1,609 tới 1,678. Thêm vào đó, màng mỏng parylene có tính chất khúc xạ kép, nghĩa là chiết xuất đo được trên mặt phẳng của màng mỏng không giống với chiết xuất đo được theo hướng vuông góc với chiều dày của màng. Sự khúc xạ kép tiết diện có thể là do các sắp xếp ứng suất trong suốt quá trình lắng đọng. Chiết suất không phụ thuộc vào độ dày của lớp màng. Bảng 1 tóm tắt tất cả các tính chất đề cập ở trên của màng mỏng parylene lắng đọng ứng dụng CVP.

II.2. CVP của polyimide

Để so sánh với parylene, lắng đọng bay hơi hóa học (thường gọi là trùng hợp lắng đọng bay hơi, VDP) của polyimide gần đây mới áp dụng. Lắng đọng bay hơi hóa học hoặc VDP của polyimide lần đầu tiên được Iijima và cộng sự, Salem và cộng sự báo cáo một cách độc lập.



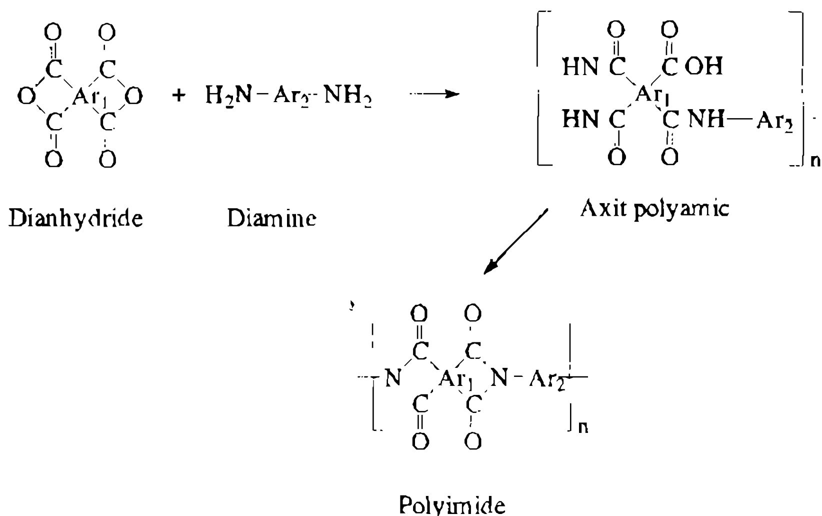
Hình 3.16. Các tính chất đối với VDP của polyimide (a) diamine và (b) dianhydride

Không như parylene, tuy nhiên polyimide có thể điều chế bằng phương pháp lớp phủ spin và được nghiên cứu rộng rãi. Chỉ mới gần

đây, một số polyimide mới được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp lắng đọng pha hơi. Phương pháp điều chế và tính chất của màng sẽ được thảo luận trong các phần tiếp theo. (hình 3.16)

II.2.1. Cơ chế trùng hợp và sự tạo thành màng mỏng

Trùng hợp pha hơi hóa học của polyimide theo các bước khác với của parylene đã mô tả ở trên, bởi vì đây là quá trình hai giai đoạn. Trước tiên các monome được hấp thụ trên bề mặt chất nền tạo thành oligome trung gian mạch ngắn, và sau đó lớp màng được xử lý tại nhiệt độ cao hơn (~ 300^{0}C) để tạo thành polyimide như mong muốn. Một số tiền chất diamine thơm và dianhydride được nghiên cứu trong phần này cho thấy trong hình 3.17.



Hình 3.17. Các phản ứng chỉ ra trùng hợp bay hơi lắng đọng hóa học của polyimide thơm

VDP của polyimide bao gồm hai tiền chất, đó là diamine thơm và dianhydride thơm, và vì vậy hệ thống lắng đọng không giống với quá trình lắng đọng của parylene. Hình 3.17; cho thấy cơ cấu (set- up) thường dùng đối với VDP của polyimide, mặc dù các hệ thống lắng đọng khác đã được báo cáo. Trong cơ cấu này, nguồn nhiệt trước tiên được hiệu chỉnh để thu được thông lượng mong muốn từ mỗi thành phần. Sau khi đồng lắng đọng trên chất nền có duy trì nhiệt độ dưới 50^{0}C, thu được hỗn hợp của chất liệu phản ứng và không phản ứng. Hỗn hợp này sau đó phải qua xử lý nhiệt nóng, trải qua chu trình khử nước (cyclodehydration) tạo thành lớp màng polyme đồng dạng. Nhiều polyimide thơm đã được điều chế theo cách này, sơ đồ trùng hợp được trình bày như trong hình 3.17. Việc

chuyển từ chất trung gian thành polyimide được xác nhận bằng năng suất hấp thụ quang phổ hồng ngoại của polyimide (PMDA/ODA).

VDP polyme thường được thực hiện trong chân không (áp suất< 10^{-3}Pa). Như trong bất kì quá trình CVD nào, các thông số lắng đọng đều ảnh hưởng rất lớn đến tính chất của màng mỏng polyimide. Tác động của một số yếu tố đáng chú ý bao gồm nhiệt độ chất nền và thông lượng tương đối của hơi tiền chất được xem xét trong phần tiếp theo.

II.2.1. Ảnh hưởng của các thông số lắng đọng

a) Nhiệt độ chất nền

Trong các điều kiện lắng đọng tiêu biểu của polyimide, nhiệt độ chất nền được duy trì ở gần nhiệt độ phòng (< 50^0C). Khi nhiệt độ chất nền tăng lên, tốc độ lắng đọng giảm xuống cùng với một số ngoại lệ. Điều này là do hệ số dính của tiền chất hữu cơ giảm xuống khi nhiệt độ chất nền tăng lên, dẫn tới tốc độ phát triển thấp hơn. Nhìn chung, nhiệt độ chất nền giảm có thể làm tăng hệ số dính của tiền chất hữu cơ. Nhưng điều này lại tác động ngược lại vào hiệu suất của các loại chất trung gian phản ứng hóa học. ở nhiệt độ dưới -20^0C, PMDA và ODA không phản ứng và chỉ tạo thành hỗn hợp phân tử. Người ta cũng thấy rằng trong phạm vi này, lớp màng mà phát triển ở nhiệt độ chất nền thấp hơn có chiều dài chuỗi ngắn hơn. Thêm vào đó, lớp màng được điều chế ở nhiệt độ chất nền tương đối cao hơn thì phân tử của nó có xu hướng vuông góc với chất nền nhiều hơn. Nói tóm lại, nhiệt độ chất nền thấp hơn làm cho tốc độ lắng đọng màng mỏng cao (> 40 nm/phút) nhưng lại có các loại chất không phản ứng, điều này đòi hỏi sau đó phải ủ (annealing).

b) Các thông số kỹ thuật của tiền chất

Do VDP của polyme bao gồm hai tiền chất, diamine và dianhydride, thông số kỹ thuật tương đối của hơi tiền chất cần được giám sát chặt chẽ nhằm thu được màng mỏng polyimide chất lượng cao. Tác động của cả thành phần dianhydride dư cũng như là của diamine đã được nghiên cứu và báo cáo. Người ta quan sát thấy rằng, lượng dianhydride thừa (PMDA) bị giải hấp khi xử lý sau khi lắng đọng làm cho độ bền nhiệt kém đi. Mặt khác, thành phần trong diamine (ODA) thừa gây ra các phản ứng hóa học không như mong muốn, ví dụ như người ta cho rằng, trong điều kiện dư ODA, tiếp theo là imide hóa, các nhóm amino tự do phản ứng với các nhóm carbonylimide tạo nên các liên kết imine. Các liên kết imine này không bền vững ở nhiệt độ quá 300^0C, do đó lớp màng có độ bền nhiệt kém. Thông lượng tương đối tối ưu cần phải được xác định cho mỗi polyme cần cân nhắc tới sự chênh lệch về thời gian lưu lại trên bề mặt của mỗi loại.

II.2.2. Tính chất của màng mỏng polyimide VDP

Do độ bền nhiệt tốt của polyimide đã thu hút nhiều mối quan tâm nhằm tổng hợp polyimide mặc dù cho đến nay vẫn còn rất nhiều khó khăn trong sản xuất cản trở tính thương mại hóa của nó. Thêm vào đó, polyimide có điện trở dung dịch đáng chú ý cùng với các tính chất cơ điện nổi bật. Gần đây hơn, chúng đã được nghiên cứu triệt để dựa vào tính chất điện của chúng để ứng dụng trong công nghiệp vi điện tử. Đã có nhiều bài viết về ứng dụng của polyimide trong công nghiệp điện tử. Do vậy, màng mỏng polyimide được lắng đọng bằng lớp phủ ngoài spin thông thường, các nghiên cứu so sánh lớp màng lắng đọng bay hơi với lớp màng phủ spin đã được tiến hành, và các tính chất thu được từ cả hai phương pháp được nhận định là khá tương đồng. Mô tả chi tiết về tất cả các polyimide tổng hợp chủ yếu bằng lớp phủ spin đã được xuất bản nhiều. Tuy nhiên ở đây có một số khác biệt như độ nguyên chất cao hơn của lớp màng VDP, điều này có thể giải thích là do không gặp khó khăn liên quan đến dung dịch như sự duy trì dung môi. Hơn nữa, trọng lượng phân tử trung bình của polyme điều chế từ VDP và từ lớp phủ spin là khác nhau (~ 13000 ± 1000 đối với màng VDP và từ 20000 tới 40000 đối với lớp màng điều chế bằng lớp phủ spin). Trong phần này, một số tính chất của màng mỏng polyimide điều chế bằng trùng hợp lắng đọng bay hơi được thảo luận.

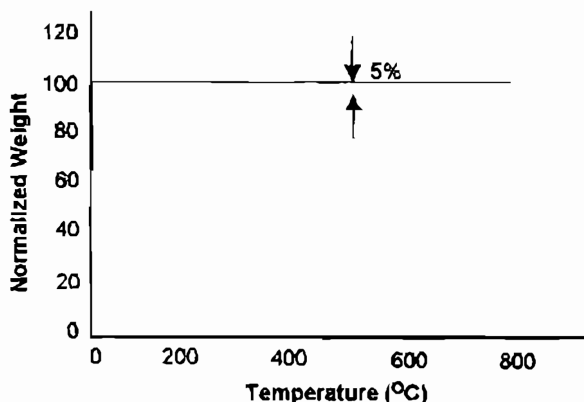
a) Cấu trúc tinh thể

Kubono và cộng sự đã nghiên cứu sự phụ thuộc của hướng phân tử của màng polyimide lắng đọng pha hơi vào nhiệt độ chất nền. Nghiên cứu của họ cho thấy rằng lớp màng lắng đọng ở nhiệt độ chất nền cao (125 và 175^{0}C) có hướng phân tử nghiêng về pháp tuyến mặt phẳng của chất nền, không giống như lớp màng phủ spin dung dịch bazơ, hướng chuyển thành ngang khi ủ. Iida và cộng sự đã nghiên cứu hướng phân tử ứng dụng phương pháp nhiễu xạ tia X góc rộng, và quan sát thấy rằng, cường độ đỉnh tia X tăng lên khi ủ, chứng tỏ rằng độ kết tinh tăng lên, nhưng trật tự tinh thể bị triệt tiêu hoàn toàn ở 300^{0}C. Hơn thế nữa, khoảng cách giữa các mặt ước lượng bằng nhiễu xạ tia X có giá trị là 2,7 nm đối với lớp màng VDP, trong khi giá trị tương ứng đối với lớp màng phủ spin là 1,45 nm, nên phải tiến hành nghiên cứu hơn nữa để giải thích sự chênh lệch này.

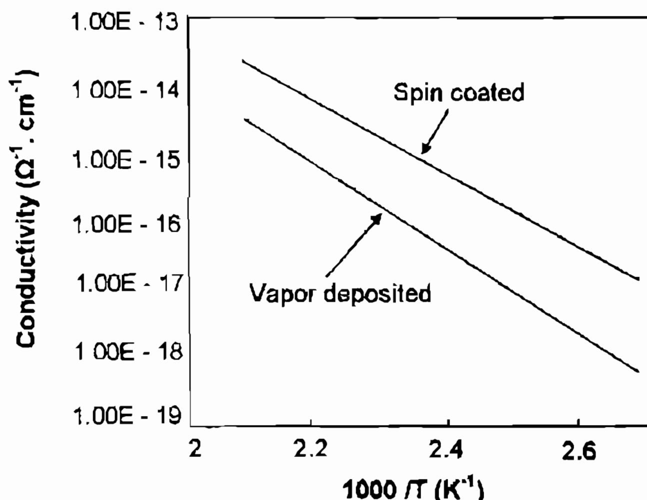
b) Tính chất nhiệt

Các thông số xử lý lắng đọng chính (xử lý nhiệt độ, thời gian) có ảnh hưởng đáng kể lên tính chất nhiệt của màng mỏng polyimide. Người ta thấy rằng, lớp màng mà được xử lý ở khoảng 300^{0}C trong 1 giờ có độ bền nhiệt ưu việt hơn hẳn khi so sánh với độ bền nhiệt của lớp màng không xử lý. Màng mỏng polyimide PMDA-ODA được xử lý bị mất ít

hơn 5% trọng lượng ở 500^{0}C (sự suy giảm nhiệt bắt đầu xảy ra ở 470^{0}C trong môi trường nitơ) trong khi lớp màng không xử lý thì mất tới khoảng 23% trọng lượng. Độ bền nhiệt thấp hơn của lớp màng không xử lý có thể là do có tới 30-50% chất liệu không phản ứng trong lớp màng. Nhờ xử lý mà số lượng chất liệu không phản ứng giảm xuống đáng kể làm cho lớp màng được xử lý có độ bền nhiệt cao hơn. So sánh với lớp màng PMDA-ODA, polyimide BPDA-OTD có nhiệt độ suy giảm cao hơn một chút khoảng 530^{0}C. Điều này là do cấu trúc hình que và cứng của các polyme này. Sự bền nhiệt của màng polyimide PMDA-ODA có thể xem trong hình 3.18.



Hình 3.18. Sơ đồ biểu diễn sự bền nhiệt của màng polyimide PMDA-ODA



Hình 3.19. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa độ dẫn điện của lớp màng phủ spin và nhiệt độ ủ

c) Tính chất điện

Cùng với độ bền ở nhiệt độ cao rất tốt của mình, polyimide còn có tính chất điện đáng chú ý. Tính chất điện của polyimide chủ yếu được nghiên cứu là hằng số điện môi và tính chất cách điện của chúng. Hình 3.19 cho thấy sự phụ thuộc của độ dẫn điện của lớp màng phủ spin và lớp màng lắng đọng bay hơi vào nhiệt độ ủ. Rõ ràng là lớp màng lắng đọng bay hơi có độ dẫn điện thấp hơn nhiều so với lớp màng phủ spin. Độ dẫn điện khác nhau này có thể do mức tạp chất như bụi, dung môi còn dư trong lớp màng VDP thấp hơn khi so sánh với lớp màng điều chế bằng phương pháp dung dịch thông thường. Hằng số điện môi của polyimide thấp hơn lắng đọng bay hơi là khoảng 2,9, thấp hơn nhiều so với hằng số điện môi của lớp màng phủ spin (ε_r = 3,2 - 3,5). Yếu tố tản điện môi cũng thấp hơn đối với lớp màng VDP (tanδ = 0,008 đối với lớp màng VDP và 0,010 đối với lớp màng phủ spin). Độ bền phát hủy điện môi cao hơn 2 MV/cm.

d) Tính chất quang

Nhìn chung, polyimide có chiết suất cao điển hình trong khoảng giữa 1,6 và 1,7, và vì vậy nó có tầm quan trọng thiết thực đặc biệt là trong lớp phủ ngoài chống phản xạ. Hơn nữa, tương tự như màng mỏng parylene, polyimide có tính chất quang học dị hướng. Giá trị chiết suất của polyimide là $n_{||}$ = 1,653 và $n_{\perp}$ = 1,624 trước khi xử lý và $n_{||}$ = 1,695 và $n_{\perp}$ =1,653 sau khi xử lý. Khúc xạ kép ($n_{\perp} - n_{||}$) có giá trị là -0,042 sau khi xử lý và như vậy về độ lớn (magnitude) lại thấp hơn độ lớn của lớp màng điều chế ứng dụng lớp phủ spin (-0,078). Sự khúc xạ kép như vậy là do tính dị hướng của định hướng chuỗi, đó là do màng mỏng lắng đọng bay hơi có định hướng phân tử ngẫu nhiên nhiều hoặc ít hơn, trong khi lớp màng điều chế bằng lớp phủ spin chủ yếu được định hướng trong mặt phẳng của chất nền. Tính dị hướng của màng mỏng polyimide sử dụng VDP và phủ spin cũng đã được phát hiện ra nhờ sử dụng quang phổ phản xạ hồng ngoại bên trong và đã xác nhận giả thuyết này là đúng. Tính dị hướng trong lớp màng VDP có thể đóng vai trò quan trọng trong các ứng dụng quang học của màng mỏng polyimide.

Bảng 2 Liệt kê tất cả các đặc tính đề cập tới ở trên của màng mỏng polyimide ứng dụng VDP.

Bảng 2. Tóm tắt các tính chất của màng mỏng polyimide lắng đọng ứng dụng CVD

Polyimide	$T_{xử\ lý}$ (^0C)	n	ε_r	Độ bền phá huỷ (MV/cm)	$I_{rò}$ (tại 5V) (pA/cm^2)	$T_{phân\ ly}$
6FDA-BDAF	300	1,58	2,7	-	-	350
PMDA-BAPP	400	-	2,7	-	-	420
PMDA-meMDA	400	-	3,1	-	-	450
PMDA-ODA	400	1,78	3,0	4	7	470
PMDA-OTD	400	-	3,0	-	-	520
BPDA-OTD	400	-	2,9	2	10	530

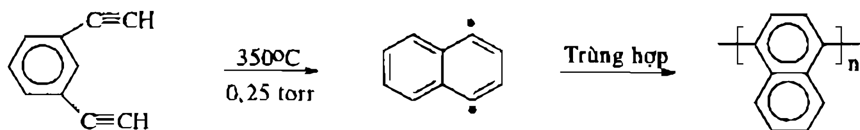
II.3. Polynapthalene

Polynapthalene về cơ bản là polyme không nóng chảy, không hòa tan, có khả năng chống oxy hóa, bức xạ và có độ bền nhiệt rất tốt. Speigh và cộng sự đã công bố nghiên cứu của họ về napthalene, cách tổng hợp (dung dịch bazơ) và tính chất của chúng. Tuy nhiên vẫn có một số báo cáo nghiên cứu về napthalene lắng đọng bay hơi. Lang và cộng sự đã lắng đọng polynapthalene và polyfluorinated-napthalene ứng dụng lắng đọng bay hơi hóa học và đã báo cáo về tính chất của màng mỏng này. Phương pháp tổng hợp của họ và các đặc tính được thảo luận trong phần tiếp theo.

II.3.1 Cơ chế trùng hợp và sự tạo thành màng mỏng

Lắng đọng bay hơi hóa học của polynapthalene khác với cơ chế parylene về quá trình lắng đọng. Như đã nói ở phần trước, sự lắng đọng của parylene và polyimide xảy ra trên bề mặt lạnh, và tốc độ lắng đọng giảm xuống khi nhiệt độ chất nền tăng lên. Nói cách khác, sự lắng đọng xảy ra trong bình phản ứng có "thành bình nóng". Ngược lại, CVD của polynapthalene được tiến hành trong bình phản ứng có thành bình lạnh, nghĩa là chất nền được duy trì ở nhiệt độ cao (~ 250^{0}C) trong khi thành bình xung quanh lại được giữ ở nhiệt độ phòng. 1,2-diethynylbenzene và 1,2-diethynyltetrafluorobenzene được dùng như là các tiền chất. Các tiền chất được làm bay hơi trong buồng chân không và hơi thu được được chuyển vào buồng nóng mà trong đó đã đặt sẵn chất nền. Sự tạo thành lớp màng polyme đòi hỏi nhiệt độ chất nền phải được duy trì ở 350^{0}C. Không giống như parylene là tách liên kết xảy ra, trong trường hợp này, bề mặt của chất nền có nhiệt độ cao làm cho liên kết hóa học sắp xếp lại tạo thành các gốc tự do. Sau khi các gốc tự do này ngưng tụ lại thì lập

tức trùng hợp xảy ra. Sơ đồ trùng hợp như vậy được trình bày trong hình 3.20.



Hình 3.20. Sơ đồ trùng hợp polynapthalene

II.3.2. Tính chất

Nhìn chung polynapthalene là polyme thơm, trọng lượng phân tử thấp, có hình que và cứng, không thể hòa tan trong hầu hết các dung môi thông thường. Màng mỏng của polynapthalene lắng đọng bằng CVD là vi tinh thể, và có hằng số điện môi thấp (ε_r = 2,4), có độ bền phá hủy điện môi cao (3MV/cm), cùng với độ bền nhiệt rất tốt (nhiệt độ phân ly ~ 570 ^{0}C). Vì vậy các nghiên cứu CVD chủ yếu thực hiện về hằng số điện môi thấp của chúng để sử dụng như là chất điện môi giữa các kim loại trong các ứng dụng liên kết.

II.4. Poly (p-phenylene vinylene)

Các polyme cùng gốc liên hợp như poly (1,4-phenylene- vinylene), PPV hoặc phổ biến hơn là poly(arylene- vinylene), PAVs đã được quan tâm đến rất nhiều như là vật liệu quang học dẫn và không tuyến tính. Gần đây, tính chất điện phát quang của PPV đã thu hút rất nhiều mối quan tâm, kể từ khi được nghiên cứu lần đầu tiên vào năm 1990. Cách tổng hợp trực tiếp PPV bị hạn chế do tính không tan của nó. Vì vậy, cách thường được sử dụng nhất là dựa trên các tiền chất polyme hòa tan hoặc tiền chất liên hợp hòa tan. Phương pháp gần đây cũng thường được coi là phương pháp tiền chất đa điện phân sulfonium- bazơ (sulfonium- based polyelectrolyte). Tuy nhiên, màng mỏng PPV điều chế từ phương pháp dung dịch bazơ này có một số vấn đền về nhiễm bẩn do dung môi hoặc độ hụt oxy hóa trong polyme. CVP là phương pháp thay thế cho cách lắng đọng màng mỏng chất lượng cao của PPV. Iwatsuki và cộng sự là những người báo cáo lần đầu tiên. Sau đó, Staring và cộng sự đã nghiên cứu về các ứng dụng điện phát quang.

Ưu điểm của CVP, ngoại trừ sự khử của dung môi làm nhiễm bẩn và hụt oxy hóa là nó có thể tương hợp với các quá trình xử lý chất bán dẫn vô cơ truyền thống trong công nghiệp vi điện tử và quang điện. Điều này là rất quan trọng trong việc kết hợp polyme và chất bán dẫn vô cơ trong các thiết bị lai có các giai đoạn xử lý ít nhất. Hơn thế nữa, CVP cho hỗn

hợp của hợp chất monome với bất kỳ tỷ lệ nào, vì vậy sự lắng đọng của lớp màng chọn lọc trở nên dễ dàng hơn.

Một số nhà nghiên cứu đã sử dụng nhiều loại tiền chất và các thông số số lượng nhằm tạo ra PPV liên hợp hoàn toàn có các tính chất như mong muốn. Hơn nữa, Schafer và cộng sự đã chứng tỏ rằng PNs phân đoạn mà có tỷ lệ phần đoạn khác nhau có thể sản xuất bằng phương pháp CVP.

II.4.1 Cơ chế

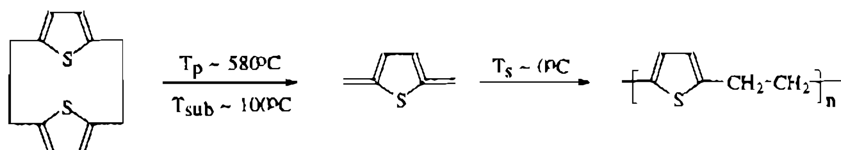
Điều chế polyme liên hợp bằng CVP là quá trình hai giai đoạn. Giai đoạn đầu tiên là lắng đọng bay hơi hóa học polyme tiền chất không liên hợp. Giai đoạn hai là biến đổi polyme không liên hợp thành polyme liên hợp. Việc này thực hiện được là nhờ khử hydrohalogen (dehydrohalogenation) hoặc khử hydro (dehydrogenation) của polyme không liên hợp để tạo thành liên kết đôi cacbon-cacbon.

Nghiên cứu đầu tiên về lĩnh vực này do Iwatsuki và cộng sự tiến hành, họ dùng quá trình hai giai đoạn này để tổng hợp màng poly-2,5-thienylene-vinylene (PTV) liên hợp cao. Cơ chế hình thành lớp màng như sau:

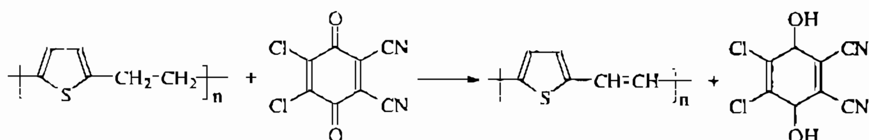
Tiền chất bắt đầu, (2.2)(2,5) thiophenophane được làm thăng hoa ở 100^0C. Tiền chất bay hơi này sau đó được cracking (bẻ gẫy) ở nhiệt độ nhiệt phân là 580^0C và được lắng đọng tại nhiệt độ chất nền 0^0C để tạo ra lớp màng poly- 2,5-thienylene-ethylene (PTE) không thấm nước. Hình 3.21 là quá trình lắng đọng CVP của của lớp màng PTE.

Lớp màng PTE này sau đó được khử hydro bằng 2,3- dichloro-5,6 dicyano- 1,4- benzoquinone (DDQ) để tạo thành lớp màng PTV. Hình 3.22 là sơ đồ biến đổi này.

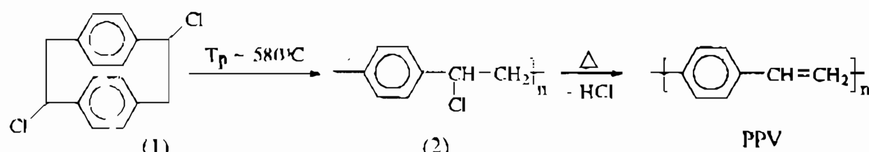
Iwatsuki và cộng sự đã theo đuổi phương pháp này bằng ứng dụng quá trình tương tự để tạo nên lớp màng PPV. Tuy nhiên có áp dụng một số cải biến trong quá trình chế tạo. Trong bước đầu tiên, poly-phenylene-ethylene (PPE) được lắng đọng bằng quá trình Gorham. Khi nó bị khử hydro để biến đổi thành PPV, bằng ứng dụng DDQ, màng PPE sẽ rất bền. Vì vậy gốc còn lại (chlorine) mà đã sử dụng, không chỉ bền trong suốt quá trình lắng đọng bay hơi mà còn dễ dàng chuyển dời trong quá trình biến đổi PPE thành PPV. Hình 3.23 là quá trình hình thành hai bước của lớp màng PPV.



Hình 3.21. Sơ đồ phản ứng của màng PTE bằng CVP của tiền chất [2.2](2,5) thiophenophane. Tp: nhiệt độ nhiệt phân, Tsub: nhiệt độ thăng hoa của tiền chất, Ts: nhiệt độ chất nền khi CVD

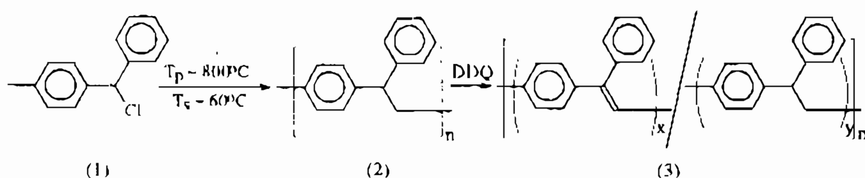


Hình 3.22 Sơ đồ phản ứng của màng PTV bằng khử hydro của PTE dùng DDQ



Hình 3.23. Sơ đồ phản ứng của PPV bằng khử hydro halogen hóa của màng (2). (2) được tạo thành bằng CVP của (1), dimer (1,9-dichloro-2,2-paracyclophane). Tp: nhiệt độ nhiệt phân, Tsub: nhiệt độ thăng hoa của tiền chất, Ts: nhiệt độ chất nền khi CVD

Các nhà nghiên cứu về sau này cũng nghiên cứu cùng một quá trình xử lý, chỉ có điều chất dime được thay bằng các tiền chất monome để tạo nên lớp màng PPV. Monome được làm bay hơi và hơi đó được đưa vào buồng nhiệt phân, tại đó chúng được nhiệt phân ở 800^0C. Sau đó các loại chất phản ứng được chuyển tới chất nền mà chất nền này được duy trì ở 60^0C để tạo thành lớp màng polyme tiền chất. Lớp màng này sau đó được biến đổi nhiệt thành PPV ở nhiệt độ 150-320^0C. Scarfer và cộng sự còn chứng minh rằng có thể chế tạo được PPV bằng cách khử hydro như Iwatsuki và cộng sự đã làm. Họ chứng minh rằng poly-p-xylylene thay thế a-phenyl hòa tan có thể được điều chế bằng CVP của 1-α-chlorobenzyl-4-methylbenzen. Sau đó parylene được khử hydro bằng DDQ tạo thành PPV. Quá trình này có thể sử dụng để chế tạo cả PPVs phân đoạn và không phân đoạn. Tỷ lệ phân đoạn được điều chỉnh bằng tỷ lệ phân tử gam của parylene tới DDQ trong bước khử hydro. Sơ đồ phản ứng trong hình 3.24.



Hình 3.24. Sơ đồ phản ứng của PPV (3) phân đoạn, bằng khử hydro của polyme (2) tiền chất tan, sử dụng DDQ. (2) được lắng đọng bằng CVP của (1). Tp: nhiệt độ nhiệt phân, Ts: nhiệt độ chất nền khi CVD.

II.4.2. Thành phần cấu tạo và cấu trúc.

Một trong số các trở ngại về thành phần cấu trúc của PPV chế tạo bằng CVP là sự hợp nhất hydrocacbon béo. Điều này chứng tỏ sự liên hợp không hoàn toàn mà làm ngắt cấu trúc liên kết π liên hợp, do đó tác động đến đỉnh bước sóng phát xạ và khe năng lượng (energy bad-gap). Staring và cộng sự đã chỉ ra rằng tất cả các lớp màng của họ đều có sự hợp nhất hydrocacbon thơm. Các nghiên cứu sau này cho thấy rằng các phản ứng phụ diễn ra trong khi xử lý có thể là do sự hợp nhất hydrocacbon thơm này.

a) *Thành phần cấu tạo*

Ứng dụng của các tiền chất monome khác nhau cho thấy rằng các monome (α,α'-dihalogeno-p-xylene) thay thế đối xứng đã làm cho số lượng hợp nhất hydrocacbon thơm tăng lên đáng kể khi so sánh với các monome thay thế không đối xứng (α,α-dihalogeno-p-xylene). Hình 3.25 là sơ đồ phản ứng của lắng đọng PPV ứng dụng monome thay thế đối xứng và không đối xứng.

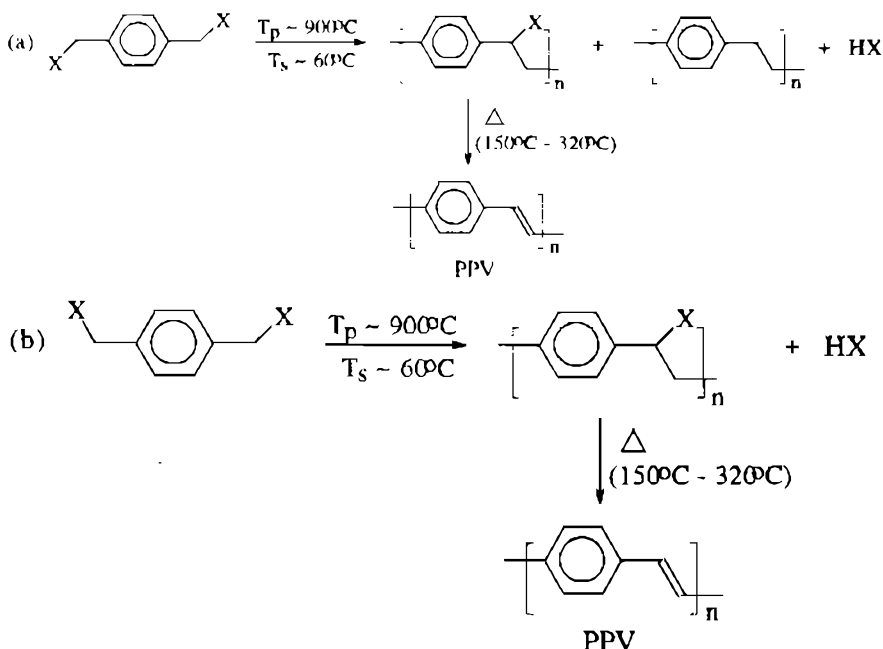
Vaeth và Jensen đã chỉ ra rằng sự phân đoạn của các tiền chất trong khi nhiệt phân là nguyên nhân chính gây ra sự hợp nhất hydrocacbon thơm. Sự phân đoạn này cũng được quan sát thấy trong parylene đã thôi thúc việc đưa vào sử dụng (2,2) paracyclophane và α,α'-dibromo-p-xylylene, cùng với chất hoạt hóa kim loại để giảm nhiệt độ nhiệt phân. Vì vậy, trong trường hợp PPV, công dụng của chlorin như là gốc còn lại, thay cho bromine, và việc giảm nhiệt độ nhiệt phân có thể làm cho sự phân nhanh ít đi và vì vậy sự hợp nhất hydrocacbon thơm cũng ít đi.

b) Cấu trúc

Các mẫu PPV điều chế dung dịch bazơ tiền chất sulfonium là đa tinh thể. Tuy nhiên màng mỏng PPV điều chế bằng CVP lại có cấu trúc không phụ thuộc vào nhiệt độ ủ. Khi nhiệt độ ủ < 200^0C, các mẫu PPV là vô định hình, khi nhiệt độ ủ > 200^0C tạo thành cấu trúc đa tinh thể bị biến dạng cao. Lý do được cho là PPV có sự chuyển hóa tinh thể (glass transition) tại nhiệt độ khoảng 200^0C.

II.4.3. Tính chất

Người ta tập trung vào nghiên cứu các ứng dụng tiềm năng của PPV như là thành phần hoạt động trong các thiết bị phát sáng. So vậy các nghiên cứu về tính chất của nó chủ yếu tập trung vào hiện tượng điện phát quang và hiện tượng phát sáng quang hóa.



Hình 3.25. Sơ đồ phản ứng của PPV ứng dụng CVD từ monome thay thế (a) đối xứng và (b) không đối xứng. (a) là cách để sát nhập hydrocacbon dãy béo bằng việc tạo thành parylene khi trùng hợp

a) *Hiện tượng điện phát quang*

Các nghiên cứu của Staring và cộng sự về hiện tượng điện phát quang đã cho thấy hiệu suất cực đại là 0,002 % tại 35 V đối với các thiết bị có độ dày 550 nm. Họ cho rằng các thiết bị mỏng hơn thì có điện áp ngưỡng thấp hơn khi phát sáng, nhưng thường cháy hết trước khi thấy được nó phát sáng. Vaeth và Jensen chỉ ra rằng màng mỏng xếp lớp (~ 60 nm) có tính nguyên cao (integrity) có thể được chế tạo bằng cách giảm nhiệt độ chất nền tới khoảng 25^{0}C từ 60^{0}C. Giảm độ dày của lớp màng làm cho điện áp kích thích giảm xuống, tương thích với điện áp thu được bằng dung dịch bazơ. Hơn nữa, công dụng của chlorine như là gốc còn lại làm cho điện áp giảm xuống. Đó là do chlorine còn dư từ biến đổi nhiệt làm kích thích (dope) polyme, vì vậy làm thay đổi tính chất của lớp màng.

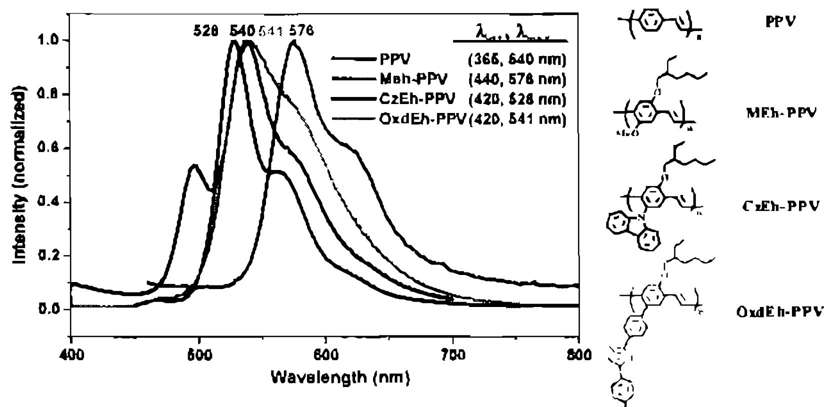
Schafer và cộng sự cho rằng nguyên nhân gây ra hiệu suất thấp như vậy của các thiết bị CVP-PPV là do điện cực oxit indium-thiếc dùng trong các thiết bị LED đặc thù đã bị phá hủy do hydrogen halogenide được giải phóng trong quá trình CVP. Thay thế bằng các điện cực vàng trung hòa đã tạo ra hiện tượng điện phát quang ở mức ngưỡng là 106 V/cm, tương thích với mức ngưỡng của dung dịch bazơ PPV. Hơn nữa,

việc dùng parylene hòa tan để tạo ra PPV có thể tránh không tạo thành hydrogen halogenide trong quá trình CVP, do vậy tránh được tác động ăn mòn trên ITO.

b) Hiện tượng phát sáng quang hóa

Quang phổ phát sáng quang hóa của lớp màng CVP-PPV cho thấy sự dịch màu lam trong bước sóng PL cực đại tương ứng với bước sóng PL cực đại của dung dịch bazơ PPV (hình3.26). Kết quả này là do mức độ hỗn độn cao trong lớp màng CVP-PPV khi so sánh với lớp màng dung dịch bazơ PPV. Điều này là do sự hợp nhất hydrocacbon thơm làm giảm chiều dài liên hợp hiệu quả. Vì vậy lớp màng PPV từ tiền chất có bromine như là gốc còn lại (Br-PPV) có đỉnh dịch màu lam vừa phải khi so sánh với Cl-PPV.

PL Spectra of PPV, MEh-PPV, CzEh-PPV, and OxdEh-PPV



Hình 3.26. Quang phổ PL của PPV, MỌh-PPV, CzỌh- PPV và OxdỌh-PPV

II.5. Polyazomethine

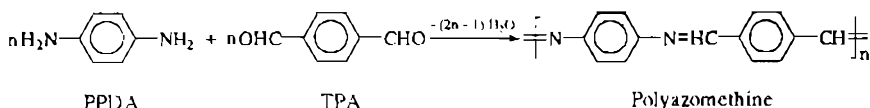
Polyazomethine thuộc về lớp polyme có trật tự định hướng phân tử cao. Các vật liệu này rất quan trọng đối với tính chất quang phi tuyến tính và tính chất quang học, điện tử khác. Cụ thể là polyazomethine đã được nghiên cứu các tính chất quang phi tuyến và điện phát quang. Cách tổng hợp polyazomethine thông thường gồm phương pháp dung dịch bazơ, và cũng có những hạn chế tương tự như đã đề cập đến trước đây. Hơn nữa, trật tự không tuyến tính thứ hai trong polyme lắng đọng dung dịch gây ra chủ yếu là do quá trình có tên là poling. Quá trình này bao gồm các ứng dụng điện trường cao ở nhiệt độ gần với nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (glass transition) của polyme (Tg) sau khi lớp màng được lớp phủ spin tạo thành. Tuy nhiên phương pháp poling có một số hạn chế

vốn có như sự tạo thành thể tích tự do (free volume) cho phép polyme giãn bớt ra (relaxation). Cấu trúc có thể chuyển hóa này nhờ poling còn có thể bị làm rối loạn bằng nhiễu xạ nhiệt (thermal disturbance). Các phương pháp khác nhau từ liên kết ngang tới polyme có Tg cao đã được đưa ra để khắc phục các hạn chế này. Hơn nữa, chất nền chủ kìm hãm tính linh động của chromophore (các loại phân tử dùng cho phân cực) trong quá trình poling.

Joshimura và cộng sự đã đề xuất rằng tất cả các vấn đề đề cập ở trên có trong poling thông thường của polyme phủ spin có thể khắc phục được bằng ứng dụng điện trường trong quá trình CVP. Quá trình này (còn gọi là Q-CVD) làm cho polyme phân cực như lắng đọng, do các chromophore tự chúng xếp thành hàng trong suốt quá trình trùng hợp. Do vậy, các chromophore đã xếp thành hàng có xu hướng tự chúng phá vỡ sự sắp xếp này do nhiễu loạn nhiệt (chuyển động Brown), polyme có Tg cao hơn thì bền hơn về thời gian. CVP cho phép polyme có Tg cao lắng đọng ở nhiệt độ phòng. Vì vậy các hạn chế liên quan đến sự nhiễu loạn nhiệt và chất nền chủ cũng như là thể tích tự do (free volume) có thể được giảm đáng kể. Đây là ưu điểm khác của CVD khi so sánh với phương pháp dung dịch bazơ.

II.5.1. Tổng hợp

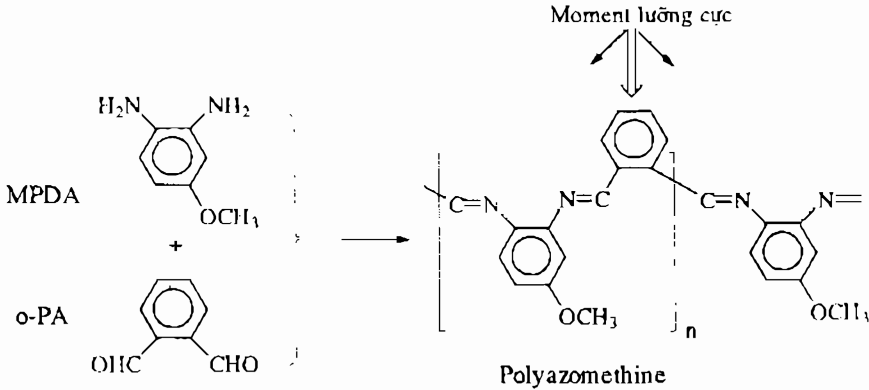
CVP của polyazomethine bao gồm việc sử dụng 2 monome riêng rẽ và đồng thời trong buồng lắng đọng để tạo thành polyme trên chất nền. Các polyme bắt đầu là p- phenylenediamine (PPDA) và terephthalaldehyde (TPA). Các monome này được thăng hoa trong từng buồng riêng và sau đó được đưa vào buồng chân không. Các khí monome thăng hoa được nén ở áp suất khoảng từ 10^{-3} tới 10^{-1}. Tốc độ lắng đọng phụ thuộc vào áp suất khí và được điều chỉnh bằng sự thay đổi nhiệt độ của buồng monome từ 120 - 150^{0}C. Vì vậy, tốc độ lắng đọng thu được trong khoảng từ 0,1 tới 10 Å /giây. Weaver và Bradley đã lắng đọng polyazomethine bằng cách đưa cùng lúc các khí monome cùng thăng hoa vào trong buồng lắng đọng được giữ ở 3×10^{-1} Pa. Hình 3.27 là sơ đồ phản ứng này.



Hình 3.27. Sơ đồ phản ứng trùng hợp CVD của polyme liên hợp Polyazomethine

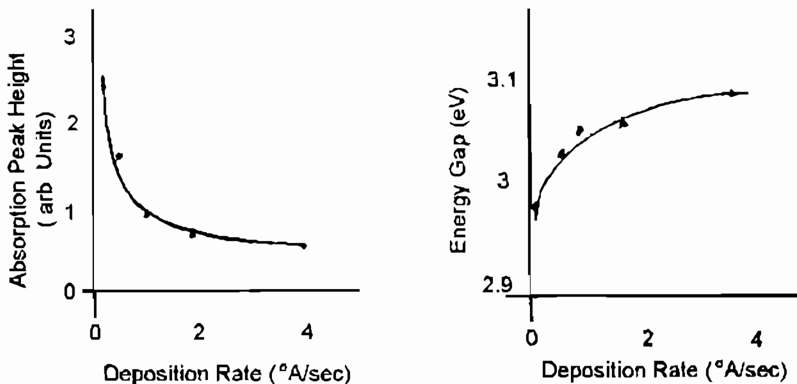
Tatsuura và cộng sự đã sử dụng quá trình E- CVD đã nói ở trên để lắng đọng màng polyme liên hợp polyazomethine có các tính chất quang học không tuyến tính second order. Các monome được sử dụng là 4-

methoxy-o-phenylenediamine (MPDA) và o- phtalaldehyde (o-PA). Các monome kiểu ortho được sử dụng để duy trì moment lưỡng cực hoàn toàn trong polyme có hướng vuông góc đối với chuỗi. Hình 3.28 là cấu trúc của các monome này và polyme thu được.



Hình 3.28. Sơ đồ phản ứng để tổng hợp polyazomethine có tính chất không tuyến tính second- order. Có thể thấy moment lưỡng cực

Khe năng lượng của polyme phụ thuộc vào tốc độ lắng đọng. Hình 3.29 là các độ cao đỉnh hấp thụ và khe năng lượng như là chức của tốc độ lắng đọng. Có thể thấy rằng khi tốc độ lắng đọng hoàn toàn giảm xuống thì độ cao đỉnh hấp thụ tăng lên và khe năng lượng giảm xuống. Điều này được cho là do chiều dài liên hợp tăng lên do thời gian tăng lên cho phép ở tốc độ lắng đọng thấp hơn, các monome kết hợp lại tạo thành polyme.



Hình 3.29. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ tốc độ lắng đọng và đỉnh hấp thụ, khe năng lượng

II.5.2. Tính chất

a) Hiện tượng điện phát quang

Các nghiên cứu hiện tượng điện phát quang (EL) tiến hành trên CVP polyazomethine chỉ ra rằng chủ yếu polyme chuyển điện tử ở trường kích thích (turn-on field) ~105 V/cm. Trường kích thích này tốt hơn nhiều so với trường kích thích của dung dịch xử lý PPV LEDs và nó có cùng giá trị như một số giá trị tốt nhất của CVP-PPV. Tuy nhiên, sự phát xạ điện phát quang chỉ được quan sát thấy khi sử dụng lớp hole - transporting. Người ta cho rằng đó có thể là do lớp năng lượng ITO/ polyazomethine ngăn chặn sự xâm nhập của các lỗ từ điện cực ITO.

b) *Tính chất quang phi tuyến*

Second order: Polyazomethine có cả hai gốc chất cho và chất nhận ở cấp độ phân tử, khi các gốc này xếp thẳng hàng tạo thành polyme có cực. Tatsuura và cộng sự đã chế tạo ra lớp màng polyme có cực giống lắng đọng bằng ứng dụng điện trường *in-situ* trong quá trình CVD và báo cáo về tính chất quang học không tuyến tính second order của polyme thu được. Chỉ số khúc xạ màng polyme được xác định trong khoảng 1,68 tại 632,8 nm. Độ thụ cảm NLO second order, β, lớn gấp 3-5 lần so với độ thụ cảm của para-nitroaniline. Tín hiệu quang điện, mặc dù là nhỏ được quan sát thấy sau khi xử lý nhiệt polyme ở 80^{0}C trong 5 giờ. Tuy nhiên, hệ số quang điện không được nói tới.

Third order: Tính chất không tuyến tính third order của polyazomethine có nguồn gốc từ cấu trúc liên hợp tuyến tính của nó. Hơn nữa, cấu trúc liên hợp dài của nó dẫn tới hệ số quang điện cao. McElvain và cộng sự đã nghiên cứu tính chất NLO third order của polyazomethine. Họ đã báo cáo các giá trị đỉnh thụ cảm X của poly-nitrilo- 1,4- phenylenenitrilomethylidyne- 1,4- phenylene-methylidyne (PNPP) và poly - nitrilo- 2,5- azinylnitrilomethylidyne- 1,4- phenylene-methylidyne (PNAP) lần lượt là $2,8 \times 10^{-11}$ e.s.u và $1,8 \times 10^{-11}$ e.s.u. Định hướng của các lớp màng có dùng lớp lót dưới SiO_2 được dùng để nâng cao giá trị X của PNPP lên khoảng hai lần tới $6,24 \times 10^{-11}$ e.s.u.

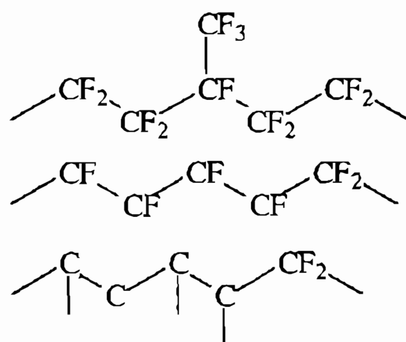
III. Các vật liệu mới ứng dụng CVP

Thêm vào các polyme thông thường đã nói ở trên, còn có một số vật liệu mới chỉ được lắng đọng duy nhất bằng CVD. Phần tiếp theo sẽ thảo luận phương pháp lắng đọng và tính chất của các vật liệu này.

III.1. CVP của fluoropolyme

Khả năng đáng chú ý của lắng đọng bay hơi hóa học đã được chứng minh một cách rõ ràng bằng màng mỏng thuộc lớp polyme này. Yasuda

và cộng sự là những người đầu tiên đã nghiên cứu và báo cáo về trùng hợp các hợp chất hữu cơ trong phóng điện phát sáng. Sự trùng hợp các hợp chất hữu cơ khi có plasma hoàn toàn khác với phương pháp trùng hợp bức xạ ban đầu hoặc phương pháp trùng hợp hóa học thông thường. Ví dụ như, cách trùng hợp styrene theo cách trùng hợp thông thường có thể thực hiện nhờ sử dụng một số phương tiện kích thích như bức xạ, kích thích nhiệt phân... để tạo ra các loại gốc tự do. Nhưng quá trình lan truyền về thực chất là cùng một kiểu là phản ứng phụ của gốc tự do trên liên kết đôi vinyl của styrene. Trong trường hợp này, hai yếu tố, cụ thể là nồng độ của các loại phản ứng và sự có mặt của liên kết đôi vinyl là tối cần thiết để trùng hợp xảy ra, và khi thiếu một trong hai yếu tố trên thì trùng hợp không xảy ra. Hơn nữa, có sự cân bằng giữa số các gốc tự do sinh ra và mất đi. Trong trùng hợp plasma, sự có mặt của plasma tạo ra một số loại phản ứng và sự cân bằng giữa các loại phản ứng tạo thành và mất đi là không cần thiết. Điều này tạo ra tính chất bổ sung của liên kết ngang trong màng polyme dẫn xuất plasma, như trong trường hợp styrene. Do đó, styrene trùng hợp plasma không hoàn toàn giống như polystyrene. Hơn nữa, còn có một số loại phản ứng trong plasma. Sự dư thừa này và sự đa dạng của các loại phản ứng có thể được dùng để tạo thành lớp vật liệu hoàn toàn mới được gọi là monome flo trùng hợp plasma (plasma polymerized fluorinate monomers) (PPFMs). Chúng không phải là monome như cách hiểu thông thường là do không có đơn vị tuần hoàn. Điều này được hiểu rõ ràng hơn bằng cách nghiên cứu polyme flo hóa vô định hình kiểu Teflon-like (Dupont, Wilmington, DE), như trong hình 3.30. Một số loại polyme như vậy đã được Yasuda và cộng sự nghiên cứu trình bày trong bảng 3. Trong phần thảo luận tiếp theo, chúng ta sẽ nghiên cứu sự lắng đọng và trùng hợp của các monome flo hóa trùng hợp plasma (PPFM) kỹ hơn.



Hình 3.30. Cấu trúc của fluoromonomer giống Teflon tiêu biểu thu được bằng CVD đỡ plasma

Bảng 3. Danh sách tất cả các monome hữu cơ trùng hợp plasma

Ethylene	Acetylene	Acrylic acid
Tetrafluorothylene	Styrene	Propionic acid
Benzene	cyclohexane	Vinyl acetate
Hexafluorobenzene	Ethylene oxide	Methyl acrylate

III.1.1 Monome flo hóa trùng hợp plasma (PPFM): Sự tạo thành màng mỏng

Trùng hợp plasma là một quá trình hết sức phức tạp, và tốc độ phát triển toàn diện là chức năng của một số nhân tố độc lập như kiểu phóng điện, hình dạng lò phản ứng , tính chất và nhiệt độ của chất nền, áp suất, kiểu và thành phần cấu tạo của chất khí cung cấp... Kết quả là, lập thành công thức trình bày rõ ràng toàn bộ cơ chế trùng hợp plasma, và có thể được ứng dụng trong nhiều trường hợp.

Monome flơ trùng hợp plasma (PPFMs) được lắng đọng bằng phóng điện phát sáng freon fed (freon fed glow discharge). Phóng điện phát sáng (còn gọi là "plasma lạnh") về thực chất là hệ thống không cân bằng sinh ra sự có mặt của điện trường. Một cách điển hình là, plasma bao gồm mật độ đáng kể các nguyên tử trung tính, ion, phân tử, electron và các gốc tự do, tất cả các nhiệt độ khác nhau, vì thế sinh ra "điều kiện không nhiệt động lực học". Plasma freon fed thường được dùng để lắng đọng PPFMs. Plasma freon fed được quan tâm đặc biệt do tính linh hoạt của chúng trong việc thúc đẩy (1) lắng đọng các monome flo hóa trùng hợp plasma (PPFM) và (2) trong khắc mòn plasma của nhiều loại chất nền. Cả hai quá trình này vốn đã cạnh tranh với nhau (comptitive) và có mặt trong bất cứ hệ thống nào. Tốc độ lắng đọng và khắc mòn có thể được điều chế bằng các thông số plasma như thành phần cấu tạo của khí dưỡng, áp suất plasma, nhiệt độ chất nền... và quá trình lắng đọng hoặc khắc mòn mong muốn có thể đạt được.

Các plasma fluorocarbon sinh ra hai loại phản ứng khác nhau trong khi phóng điện phát sáng, cụ thể là, CF và các nguyên tử F. Mật độ của CF quy định tốc độ lắng đọng, trong khi mật độ của các nguyên tử F lại quyết định tốc độ khắc mòn. Vì vậy, để đạt được tốc độ lắng đọng cao, tỷ lệ CF/F phải được duy trì ở mức cao. Như trong bất kỳ quá trình CVD nào, quá trình lắng đọng bắt đầu bằng hấp thụ các loại phản ứng trên bề mặt, vì vậy tạo nên các vị trí hoạt động bề mặt, dẫn tới hình thành lớp màng. Tính chất của lớp màng này là chức của một số tương tác plasma-bề mặt cùng với các thông số xử lý như nhiệt độ chất nền, thành phần cấu tạo của khí dưỡng... tác động của một trong số các thông số này lên tốc độ phát triển của teflon AF sẽ được trình bày sau đây.

III.1.2. Ảnh hưởng của các thông số lắng đọng

Việc hiểu cặn kẽ và điều chỉnh cẩn thận các thông số plasma có khả năng thúc đẩy quá trình được biến đổi trong các ứng dụng mong muốn. Tuy nhiên cần phải thừa nhận rằng số lượng các tài liệu nghiên cứu là rất lớn, nhưng các dự đoán chính xác về cấu trúc phân tử của polyme plasma vẫn chưa có. Tuy nhiên đã có nhiều nỗ lực nhằm kiểm tra các tác động của các thông số lắng đọng lên sự phát triển của màng mỏng polyme dẫn xuất plasma và một số kết quả được tóm tắt dưới đây.

a) Tác động của thành phần cấu tạo khí dưỡng

Như đã nói ở trên, plasma freon fed sinh ra hai loại gốc CF và các nguyên tử F. Các gốc CF hấp thụ trên bề mặt và góp phần phát triển lớp màng. Ngược lại, nguyên tử F tương tác với chất nền và góp phần khắc mòn. Cần chú ý rằng cả hai quá trình này đều cạnh tranh và xảy ra đồng thời. Vì vậy, hiển nhiên là đối với quá trình lắng đọng lớp màng để chi phối ăn mòn, mật độ của các gốc CF trong plasma phải lớn hơn rất nhiều so với mật độ nguyên tử F. Agostino và cộng sự đã nghiên cứu mật độ của nhiều loại phản ứng khác nhau trong plasma (F, CF_2, CF_3, và nguyên tử F) như là chức của thành phần cấu tạo của khí dưỡng. Người ta cho rằng thứ tự khả năng trùng hợp tăng lên phải là $C_2F_4 > C_3F_8 > C_2F_6 > CF_4$. Để hạn chế hơn nữa tác động ăn mòn trong plasma các khí khác nhau như hydro và hydrocarbon thường được sử dụng như là chất "tẩy rửa nguyên tử F". Tốc độ trùng hợp như là chức năng của phần trăm chất phụ gia CH_2 trong khí dưỡng. Người ta quan sát thấy rằng tốc độ trùng hợp tăng lên khi bổ sung H vào khí dưỡng, như thấy trong hình.

b) Nhiệt độ chất nền

Người ta đã công bố rộng rãi rằng tốc độ trùng hợp của PPFMs bị ảnh hưởng bất lợi bởi nhiệt độ chất nền. Agostino và cộng sự đã đề xuất ra cơ chế thích hợp để giải thích tính chất này. Họ cho rằng cơ chế trùng hợp bao gồm hai bước, cụ thể là hấp thụ các loại phản ứng trên bề mặt và tiếp theo là trùng hợp. Do nhiệt độ chất nền tăng lên, các loại phản ứng hấp phụ trên bề mặt có chiều hướng giải hấp trước khi trùng hợp cao hơn, làm cho tốc độ trùng hợp thấp hơn. Tốc độ trùng hợp như chức năng của nhiệt độ chất nền được trình bày trong hình 3.31. Từ hình này có thể thấy là tại nhiệt độ chất nền rất thấp, năng lượng hoạt hóa gần = 0, trong khi ở nhiệt độ cao hơn, quá trình hấp thụ là bước hạn chế tốc độ và do đó tốc độ trùng hợp bao gồm cả năng lượng hoạt hóa đáng kể.

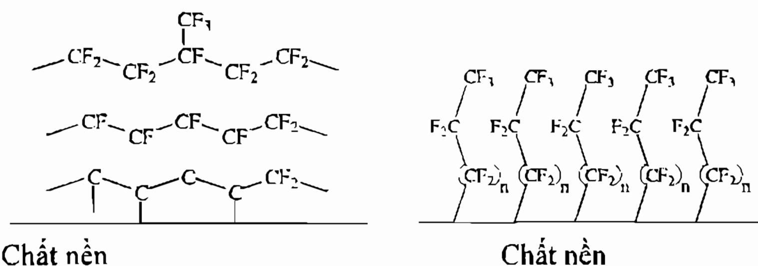
Các màng mỏng trùng hợp plasma này đã trở nên phổ biến trong những năm gần đây, đặc biệt là các polyme giống teflon (teflon like), do các tính chất đặc biệt của chúng, một số tính chất được mô tả dưới đây.

III.1.3. Tính chất

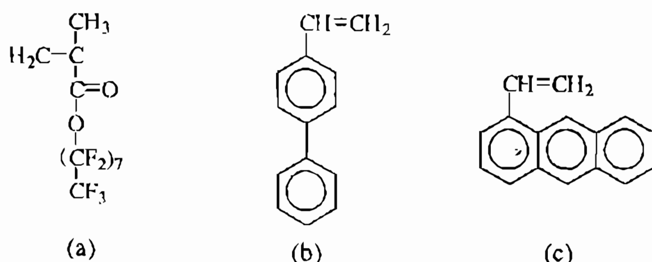
Trong một thời gian dài, teflon được coi là có hằng số điện môi thấp nhất và độ bền cơ học rất tốt. Tuy nhiên một số nhược điểm như sự nứt rão ở môi trường lạnh có nguồn gốc chủ yếu từ độ kết tinh và độ bám dính kém đã hạn chế các ứng dụng của nó. Mặt khác, trùng hợp plasma của fluoropolymers (PPFMs) đã làm tăng độ bám dính và làm giảm độ kết tinh, do đó làm giảm độ rão và nó được sử dụng cho nhiều hằng số điện môi thấp cũng như là các ứng dụng quang học. Một số các tính chất này của PPFM được mô tả ngắn gọn trong các phần tiếp theo.

a) Cấu trúc phân tử

Cấu trúc phân tử khác biệt của fluoropolyme giống teflon (teflon like) đã được xác định bởi Agostino và các cộng sự. Hình 3.31 là hai cấu trúc đã báo cáo. Có thể thấy rằng cấu trúc thứ nhất không phải là "polymer" thông thường do không có đơn vị tuần hoàn. Đó là cấu trúc xáo trộn giữa tỷ lệ C/F biến thiên và liên kết ngang. Không có chuỗi CF_2 dài và vì vậy không có teflon thực sự. Tỷ lệ C/F có thể biến thiên là cho tính chất của chất liệu cũng biến đổi. Trường hợp công thức thứ hai có thể được quan sát là có cấu trúc có trật tự và định hướng hơn, gồm có các phân đoạn giống bàn chải (brush like). Các phân đoạn này thường đi sau fluoropolymer phát sáng hoặc AG fluoropolymer. Một số nghiên cứu so sánh về hai cấu trúc này, và sự biến đổi tỷ lệ C/F có thể tìm đọc ở những tài liệu tham khảo khác.



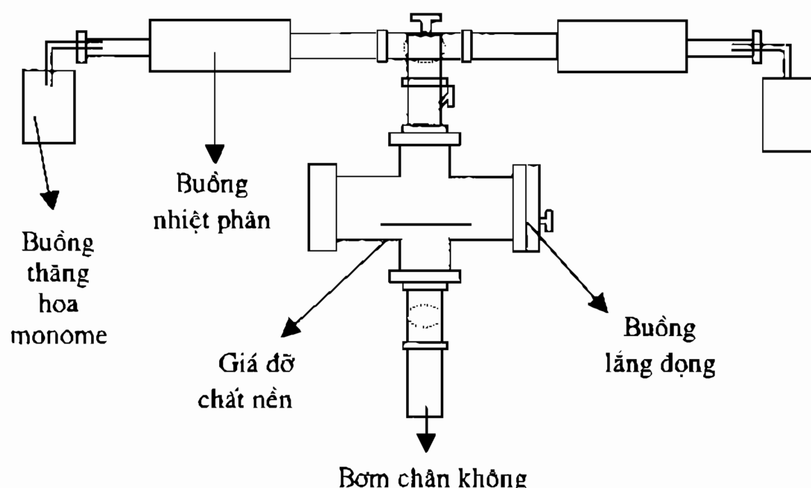
Hình 3. 31. Cấu trúc phân tử của fluoropolymer thu được bằng PECVD của monome flo hóa



Hình 3.32. Cấu trúc hóa học của các comonome sử dụng để đồng trùng hợp với parylene

b) Tính chất điện và nhiệt

Như đã đề cập ở trên, teflon AF có hằng số điện môi thấp nhất trong hầu hết vật liệu polyme (ε_r ~2,0) và độ hụt điện môi (tanδ) gần 0,02. Cả hằng số và độ hụt điện môi đều phụ thuộc vào các thông số xử lý như thành phần cấu tạo khí dưỡng. Hằng số điện môi thấp (~ 2,1) thu được đối với lớp màng có tỷ lệ loại CF trên nguyên tử F cao trong plasma. Dòng rò thu được là 10^{-8} A/cm^2. Nghiên cứu độ bền nhiệt hoàn toàn của lớp màng PPFM được Theil và cộng sự và Endo và cộng sự thực hiện độc lập. Họ quan sát thấy rằng mặc dù lớp màng thu được từ khí dưỡng CF_4 có hằng số điện môi thấp hơn (2,1), nhưng lớp màng thu được từ C_4F_8 lại có độ bền nhiệt cao hơn. Điều này cho thấy có mối liên hệ giữa độ bền nhiệt và hằng số điện môi.



Hìn

Hình 3.33. Bình phản ứng CVD nhiệt để lắng đọng nanocomposite SiO_2-PPXC và copolyme bazơ parylene

IV. Chế tạo các copolyme mới bằng CVD nhiệt

Bản chất khô tự nhiên của quá trình CVD thúc đẩy đồng trùng hợp dễ dàng hơn so với các phương pháp dung dịch bazơ. Cách làm này đã được sử dụng để biến đổi tính chất điện và nhiệt của màng mỏng parylene cho các ứng dụng ULSL. Một trong các báo cáo đầu tiên về đồng trùng hợp trong chân không xylylene được thực hiện với alhydride maleic nhận được copolyme. Sau đó, 9- vinylanthracene, 4- vinylbiphenyl và perfluoro - octyl methacrylate đã đồng trùng hợp thành công với parylene, và được Gaynor và Desu báo cáo chi tiết. Hình 3.32 là các monome khác nhau sử dụng cho đồng trùng hợp có parylene. Hình 3.33 là bình phản ứng dùng để chế tạo màng mỏng copolyme.

Người ta quan sát thấy rằng các copolyme này có các tính chất ưu việt khi so sánh với homopolyme của parylene về hằng số điện môi và độ bền nhiệt. Sự đồng trùng hợp PPX-C với perfluoro-octylmethacrylate làm giảm hằng số điện môi từ 2,68 xuống 2,19 tại tần số quang học (optical frequencies). Đồng trùng hợp PPX-N với vinylbiphenyl làm tăng độ ổn định nhiệt trong oxy tới 450^0C. Mặc dù ý tưởng đồng trùng hợp không phải hoàn toàn mới, nhưng đó là cách chế tạo các copolyme ở mức gần nhiệt độ phòng không cần dung môi, điều này là hoàn toàn mới và có thể hy vọng rằng sẽ mở ra hướng mới cho các ứng dụng vi điện tử.

IV.2. Chế tạo silicon Dioxide-polyme nanocomposite bằng CVD nhiệt

Thông thường, vật liệu nanocomposite được chế tạo bằng dung dịch bazơ (sol-gen) hoặc sputerring. Bằng cách này thì không thể lắng đọng nanocomposite vô cơ - hữu cơ bằng CVD được do có sự chênh lệch lớn giữa nhiệt độ lắng đọng của oxit ($>600^0C$) và nhiệt độ trần của polyme (Tthr, lớn nhất là 130^0C). Gần đây các công trình nghiên cứu đã tìm ra CVD nhiệt mới dựa trên công nghệ tổng hợp màng mỏng nanocomposite. Có thể hy vọng rằng cách tổng hợp nanocomposite này sẽ có ảnh hưởng to lớn đặc biệt là đối với các thiết bị vi điện tử, và vì vậy sẽ được thảo luận ngắn gọn trong phần này. Mặc dù một số nanocomposite hữu cơ - vô cơ có thể được tổng hợp bằng phương pháp này, nhưng phần dưới đây sẽ tập trung đề cập tới sự tạo thành lớp màng và tính chất của nanocomposite parylene-SiO_2.

IV.2.1. Cách tổng hợp màng mỏng PPX-C/SiO_2 nanocomposite

Thông thường, màng mỏng SiO_2 được lắng đọng ở nhiệt độ hơn 600^0C bằng CVD nhiệt. Do đó để thúc đẩy đồng trùng hợp SiO_2 và màng mỏng nanocomposite parylene cần phải phát triển trước tiên phương pháp tổng hợp silic (SiO_2) ở gần nhiệt độ phòng. Desu là người đầu tiên chứng tỏ rằng có thể lắng đọng màng mỏng silic ở gần nhiệt độ phòng bằng sử dụng di-acetoxy-ditertiary butoxy silane (DADBS). Sau đó parylene-C và SiO_2 được đồng lắng đọng như phản ứng trong hình 3.33. Parylene được trùng hợp bằng quá trình Gorham. Tính linh động của quá trình đồng trùng hợp có thể thấy được từ phạm vi rộng của thành phần cấu tạo được lắng đọng trong phương pháp này. Sự đa dạng về thành phần cấu tạo thu được bằng cách điều chỉnh từ từ các thông số lắng đọng. Màng mỏng có tính chất phạm vi rộng có thể thu được nhờ sử dụng phương pháp này sẽ được trình bày dưới đây.

IV.2.2 Tính chất

Nghiên cứu ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của màng mỏng đồng lắng đọng cho thấy pha polyme liên tục có vùng phân tán SiO_2 rộng từ 5-50 nm, xác nhận hình thái học nanocomposite. Như trên đã nói, màng mỏng parylene thu được có độ kết tinh điển hình cao. Ngược lại SiO_2 là vật liệu vô định hình. Từ phân tích nhiễu xạ tia X, quan sát thấy rằng bằng cách tăng số lượng tương đối của polyme trong nanocomposite, do đó độ kết tinh cũng tăng lên. Hơn nữa, hằng số điện môi (cùng với độ bền nhiệt được chú trọng trong nghiên cứu này) có thể bị biến đổi dần dần từ 3,9 (100 % lớp màng SiO_2) xuống 2,8 (100 % PPXC) trong cùng cách thức. Ngoài ra, còn quan sát thấy rằng độ bền nhiệt của m nanocomposite là cao hơn nhiều so với độ bền nhiệt của polyme thường. Bảng 4 là một số so sánh tính chất của các nanocomposite polyme-silic.

V. Ứng dụng của polyme CVD

Mặc dù có tương đối ít polyme tổng hợp bằng CVD, nhưng các polyme này đã có rất nhiều ứng dụng trong các thiết bị quang học, vi điện tử, công nghệ sinh học, lớp phủ bảo vệ và chống ăn mòn, và thậm chí cả trong công nghiệp ô tô. Trong phần này, một số ứng dụng sẽ được nói tới ngắn gọn, lựa chọn chủ yếu dựa trên số lượng các báo cáo có sẵn. Đối với mỗi ứng dụng, trước tiên các yêu cầu đối với các vật liệu tiềm năng được liệt kê. Sau đó cách lựa chọn hợp lý các polyme này và quá trình CVD, cuối cùng là đặc tính của các polyme, cùng với các hạn chế của chúng sẽ được thảo luận.

Bảng 4. Tính chất của màng mỏng nanocomposite PPX-C/SiO_2 lắng đọng ứng dụng CVD nhiệt

Tính chất	PPX-C	SiO_2	88% PPX-C
Chiết xuất	1,639	1,432	1,616
Hằng số điện môi tại 1 MHz	2,88	4,26	3,07
Yếu tố tiêu tán	0,0013	0,001	0,021
Dòng rò (A/cm^2 tại 1 MV/cm)	$< 2 \times 10^{-11}$	$< 1 \times 10^{-11}$	$2,8 \times 10^{-11}$
Độ bền phá hủy điện môi	1,9	> 5	> 4
Độ hụt trọng lượng tại 415^0C (N,ambient)	11%	4%	< 1%

V.1. Ứng dụng vi điện tử

V.1.1.Các ứng dụng điện môi thấp - k trong ULSI (Ultralarge Scale Intergrated)

Do có thể suy ra từ phần đề cập về hằng số điện môi trong phần về tính chất của polyme CVD trong bài này, phần lớn polyme CVD nhằm vào các ứng dụng kết nối hằng số điện môi thấp trong vi mạch thang độ siêu rộng (ULSI). Sự cấp thiết phải tạo ra vật liệu thích hợp và quá trình xử lý đối với ứng dụng này có thể hiểu thông qua các bài viết đã xuất bản về vấn đề này. Để hiểu sâu hơn, có thể tìm đọc một số bài viết khác.

Thế hệ tiếp theo của microchip hiệu suất cao được mong đợi chứa 0,5 tỷ transitor trên một chip đơn. Mật độ cao như vậy đòi hỏi yêu cầu nghiêm ngặt trong công nghệ dây liên kết (interconnect wiring technology). Trong các microchip đặc trưng, một số dây dẫn đồng hoặc nhôm được phân cách bằng chất cách ly điện môi. Gần đây, SiO_2 và các chất tương tự của nó có hằng số điện môi (ε_r) khoảng 3,9 được dùng như là chất điện môi xen lớp. Có một số khó khăn đi kèm với mật độ dây dẫn cao hơn làm cho điện trở kim loại và điện dung điện môi tăng lên. Những bất lợi này còn là việc trễ tín hiệu, tạp âm, điện chuyển tăng lên, mất tính miễn mức tạp âm, năng lượng tiêu thụ lớn. Chất điện môi bazơ sử dụng SiO_2 gần đây không đáp ứng được các đòi hỏi của các micro chíp mật độ lớn. Điều này đã thúc đẩy nghiên cứu mạnh mẽ nhằm tìm kiếm vật liệu điện môi thay thế cho SiO_2. Những yêu cầu đối với vật liệu điện môi thay thế SiO_2 rất đa dạng, và thường được coi là tiêu chuẩn Sematach. Chúng được liệt kê trong bảng 5.

Bảng 5. Các yêu cầu đối với điện môi k thấp, như lập thành bởi SEMATACH

Điện	Cơ	Hóa	Nhiệt
Hằng số điện môi thấp	Độ dày không đổi	Tính trơ hóa học cao	Độ bền nhiệt cao
Hằng số điện môi đẳng hướng cao	Độ bám dính	Tính chọn lọc khắc mòn cao	Nhiệt độ chuyển tính thể cao
Dòng rò thấp	ứng suất thấp	Hấp thụ độ ẩm ít	Độ co nhiệt thấp
Độ bền phá hủy cao	Hệ số sức căng cao	Tính tan trong nước thấp	Độ dẫn nhiệt cao
Yếu tố tiêu tán thấp	Độ cứng cao	Độ thấm khí thấp	
Khả năng hiện thực cao	Độ co thấp	Độ tinh khiết cao	
	Độ hụt trọng lượng thấp	Không ăn mòn kim loại	
	Chống nứt rạn	Thời hạn dự trữ lâu	
		Tính tương hợp ESH	

Các tính chất cơ bản để được coi là chất điện môi xen lớp mới như sau:

Các tính chất hóa lý phải bao gồm ứng suất dư, mật độ, độ co, hấp thụ độ ẩm, độ tạp chất, tốc độ khắc mòn...

Tính chất điện là hằng số điện môi, sự tổn thất trong điện môi, độ bền phá hủy và dòng rò.

Tính chất nhiệt như độ nhạy (response) đối với chu trình xử lý nhiệt và phân tích trọng lượng nhiệt (TGA), bốc hơi...

Mặc dù một số chất liệu vô cơ như SiOF, SiBN, BN đã được nghiên cứu, nhưng các polyme vẫn được ưa chuộng hơn cả chủ yếu là do hằng số điện môi thấp và tính cách điện tốt. Về điểm này, paraxylylene (parylene), polyimide, polynapthalene và fluoropolymer được nghiên cứu. Bảng 6 là kết quả của nhiều nghiên cứu thực hiện theo hướng này để tìm ra ưu điểm và nhược điểm của chúng.

Rõ ràng là còn chưa quyết định được cái gì trội hơn hẳn trong cuộc đua cho danh hiệu vật liệu hằng số điện môi thấp, CVD polyme đã cho thấy tiềm năng to lớn như là vật liệu điện môi xen lớp trong việc tạo thành microchip mật độ cao trong tương lai.

V.1.2. Các ứng dụng kết nang (encapsulation) và đóng gói

Bảng 6. Ưu điểm và hạn chế đối với các polyme có hằng số điện môi k thấp

Polyme	Ưu điểm	Nhược điểm
Parylenes	Độ tinh khiết cao, lớp màng CVD thích hợp, cơ chế và tính chất dễ hiểu Tương hợp với quá trình sản xuất, tính chất điện tốt, tính trơ hóa học và màng chắn tốt	Nhiệt độ oxy hóa thấp Co lại khi ủ trong N_2 Có tính dị hướng
Polyimides	Tính chất điện tốt Màng chắn tốt vd: Độ bền nhiệt cao H_2O	Quá trình lắng đọng hai giai đoạn Lớp màng CVD chưa được nghiên cứu tính chất hoàn toàn
polynapthalenes	Tính chất điện tốt Tính chất nhiệt tốt Không tan trong mọi dung môi	Tổng hợp tiền chất phức tạp Quá trình chưa được thiết lập
PPFMs, đặc biệt là Teflon AF và polytetrafluoro ethylene	tính chất điện tốt (hằng số điện môi thấp nhất trong hầu hết các polyme <2)	Độ bền nhiệt kém Vấn đề bám dính Hệ số giãn nở nhiệt cao

Ngay khi microchip được sản xuất ra, phải lắp gắn nó trên bảng và có biện pháp bảo vệ tạo thành kết nang và bao gói chip. Chip trên bảng lắp

ráp (COP) là công nghệ lắp ráp bề mặt trực tiếp và rất phổ biến trong các ứng dụng bao gói do giá thành thấp và kích cỡ nhỏ của nó. CVD polyme đã trở nên ngày càng phổ biến cho các ứng dụng này, chủ yếu là do bản chất conformal của lớp phủ ngoài thu được nhờ sử dụng phương pháp CVD. Có một số bài viết mô tả chi tiết quá trình này và các vật liệu tiềm năng, đặc biệt là đối với các thiết bị có mật độ cao. Tính chất vật liệu cần có của ứng dụng này là độ bền cơ học cao, hút ẩm thấp, lực bám dính mặt phân cách tốt, độ bền nhiệt tốt, độ bền điện môi tốt, hằng số điện môi thấp, điện trở suất cao cùng với với vấn đề môi trường như tính chống bức xạ. Các vật liệu polyme được nghiên cứu cho ứng dụng này là polyimide, parylene và các polyme dẫn xuất plasma như polymethyl methacrylate (PMMA).

V.1.3. Lớp cảm quan lithography trong vi chế tạo

Do bản chất khô tự nhiên của phương pháp CVD, CVD polyme có thể được sử dụng như lớp phủ cảm quan khô. Lithography cảm quan khô ưu việt hơn hẳn các phương pháp cảm quan ướt thông thường là bởi vì toàn bộ quá trình có thể thực hiện trong buồng chân không đồng nhất. Dưới đây là các bước trong quá trình lithography điển hình:

Trước tiên, lớp cảm quan được gắn vào chất nền bằng cách dùng lớp phủ spin của dung dịch.

Tiếp theo, nền được hình thành trong lớp cảm quan.

Sau đó, lớp cảm quan được mở rộng bằng xử lý khô, sau đó bằng khắc mòn của chất nền thông qua cửa sổ màn che lớp phủ.

Cuối cùng, việc lớp cảm quan dư cũng được thực hiện bằng xử lý khô. Có hai ưu điểm của việc sử dụng trùng hợp plasma đối với lớp phủ cảm quan là:

Toàn bộ quá trình có thể được thực hiện khô hoàn toàn.

Lớp phủ spin yêu cầu chất nền phải bằng phẳng, trong khi lớp phủ dẫn xuất plama có thể áp dụng trên các bề mặt không bằng phẳng (thậm chí là chất nền hình cầu) một cách hiệu quả.

Methyl methacrylate trùng hợp plasma (PMMA) cùng với một số copolyme của PMMA đã được nghiên cứu theo lithography.

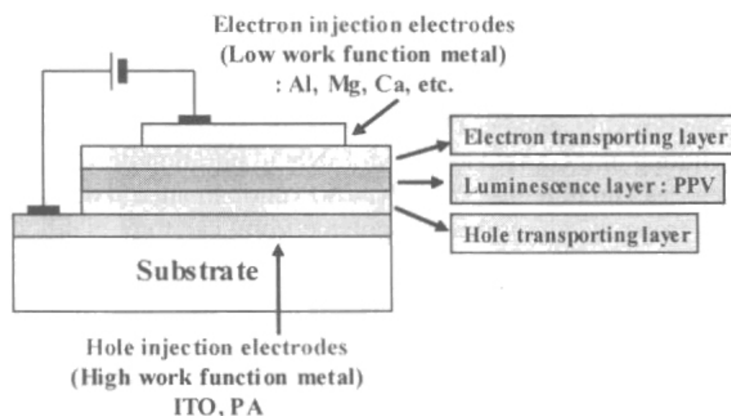
V.2. Ứng dụng quang học

V.2.1. Các thiết bị phát sáng

Các thiết bị phát sáng, LEDs và laser là ứng dụng rộng rãi nhất của các thiết bị trạng thái rắn trong công nghiệp quang điện tử. Chúng có ưu

điểm nổi bật so với các nguồn sáng khác do quy trình sản xuất đơn giản hơn, giá thành hạ và mạch điện kích thích đơn giản và tính hiện thực cao.

Các diot phát sáng thông thường (LEDs) dựa trên các chất bán dẫn vô cơ như GaAs thường sử dụng không dễ dàng hoặc không kinh tế trong các thiết bị diện tích rộng. Điều này đã thúc đẩy tìm kiếm các LEDs polyme và LEDs hữu cơ. LED đầu tiên chứa màng mỏng polyme phát quang được Burroughes và cộng sự giới thiệu vào năm 1990. Kể từ đó, LEDs polyme đã thu hút sự chú ý rộng rãi do ưu điểm của chúng so với LEDs vô cơ, ví dụ như công nghệ sản xuất rẻ, trọng lượng nhẹ, sử dụng cho các thiết bị diện tích rộng, tính mềm dẻo cơ học. Hơn nữa, sự phát triển của màng mỏng vô cơ đòi hỏi màng phải dính chặt vào chất nền ở dưới không giống như màng mỏng vô cơ, màng mỏng hữu cơ có thể phát triển trong màng chất nền không cân xứng. Vả lại, đỉnh màu phát sáng có thể dễ dàng được điều chỉnh bằng cách thay đổi khung chính polyme một cách đơn giản. LEDs phân tử hữu cơ (OLEDs) khắc phục được những nhược điểm vốn có trong vật liệu vô cơ, nhưng chúng lại có những nhược điểm riêng. Hầu hết các OLEDs không bền trong thời gian dài do bị tái kết tinh. Chúng còn có độ bền cơ học thấp. Cả hai nhược điểm này có thể được khắc phục bằng LEDs polyme (PLEDs) (hình 3.34).



Hình 3.34. Sơ đồ cấu tạo OLED

Một số yêu cầu của vật liệu đối với các ứng dụng LED là độ phát quang cao (~ 200 cd/m^2), điện áp thấp (< 10 V), hiệu suất năng lượng thấp, dễ điều chỉnh đối với các màu khác nhau và thời gian sử dụng hợp

lý (1000 giờ). Polyme đáp ứng được hầu hết các yêu cầu này thông thường phù hợp với các phương pháp spincast. PPV và các chất dẫn xuất của nó cho kết quả tốt nhất.

CVP- PPV có công suất 20 cd/m^2 tại điện áp mở 4,5 V đối với màng mỏng 600Å. Công suất tăng nhanh khi điện áp sử dụng tăng lên. Hơn nữa, lớp màng CVP-polyazomethine có trường kích thích thấp (turn-on field) là 6 × 105 V/cm, khiến chúng trở thành ứng cử viên sáng giá cho ứng dụng LED.

Laser polyme bán dẫn chỉ mới được nghiên cứu gần đây. Do vậy chưa có bản công bố nào nghiên cứu về tính chất tạo tia laser của polyme liên hợp CVP. Các nghiên cứu về chất dẫn xuất dung dịch bazơ của PPV có triển vọng rất tốt. Một số ưu điểm của polyme liên hợp đối với các ứng dụng laser là hiệu suất phát sáng quang hóa cao, độ tự hấp thụ thấp và chúng có thể dẫn điện trong cấu hình diot.

V.2.2. Các ứng dụng quang học không tuyến tính (quang phi tuyến).

Các thiết bị photon và quang điện tử đã đạt được tiến bộ vượt bậc trong thời gian gần đây. Vai trò của các thiết bị này đã chuyển từ các thiết bị và bộ cảm thụ động thành thành phần chủ yếu trong hệ thống thông tin. Khuynh hướng này có thể hy vọng tiếp tục thực hiện các thiết bị quang điện tử tổ hợp, hoặc không là các thiết bị photon quang học hoàn toàn. Quang học không tuyến tính được trông đợi đóng vai trò chính trong công nghệ này. Khó khăn chính khi phát triển thông tin quang cho đến nay là sự rời rạc của các nguồn sáng và thiếu môi trường dẫn thích hợp. Với sự có mặt của laser như là nguồn sáng liên tục cường độ cao, quang phi tuyến tính có hy vọng được phát triển. Các polyme mới được trông đợi khắc phục các hạn chế về chất liệu của vật liệu NLO vô cơ thông thường như GaAs/AlGaAs và $LiNbO_3$, như tính dễ vỡ, hằng số điện môi cao và khó hợp nhất và xử lý. CVD được mong đợi đóng vai trò quan trọng trong việc hợp nhất các polyme trong các thiết bị silicon hiện nay.

a) *Second order*

Tính chất quang phi tuyến tính second order được sử dụng trong cấu tạo của ống dẫn sóng và bộ điều biến quang điện (electro-optic modulator). Điều này báo trước những khả năng mới để phát triển các thiết bị tổ hợp giá thành thấp cho liên lạc viễn thông và liên lạc thông tin. Ưu điểm của polyme đối với các ứng dụng này xuất phát từ hằng số điện môi thấp và độ thụ cảm X cao này có tính đến sự chuyển mạch của tín hiệu quang từ một đường tới đường khác bằng ứng dụng điện trường. Tính không tuyến tính quang học second order có thể có trong hệ thống polyme chứa chromophore lưỡng cực (chất cho - chất nhận).

Chromophore có thể là các loại phân tử gắn vào chuỗi chính hoặc nó có thể tự nó gắn vào cấu trúc polyme. Nhìn chung, một chromophore tốt có gốc cho electron liên kết với gốc nhận electron bằng gốc liên hợp - p rộng. Trật tự không đối xứng tâm thu được bằng poling ứng dụng điện trường. Điều này được thực hiện nhờ sử dụng điện trường cao tại nhiệt độ vừa vặn dưới nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (Tg) của polyme. CVP tính đến ứng dụng *in-situ* của điện trường trong khi trùng hợp, vì vậy sắp xếp chromophore thẳng hàng. Cách này có một số ưu điểm có sẵn so với phương pháp poling đã nói từ trước.

Trong số các polyme có tính chất quang học không tuyến tính second order, CVP chỉ được sử dụng cho polyazomethine và polyimide. Polyazomethine lắng đọng bằng E-CVD có β lớn hơn 3-5 lần so với β của para-nitroaniline. Độ nhạy EO được quan sát thấy sau khi làm nóng lớp màng tới 80^0C trong vòng 5 giờ, cho thấy rằng sự xếp hàng trong polyme là bền nhiệt. Màng mỏng polyimide trong suốt, có tính chất NLO second order được chú ý do Tg của chúng cao. Tuy nhiên, chúng thường được điều chế bằng sử dụng phương pháp dung dịch bazơ. Có thể đánh giá tốt về lớp polyimide trong suốt, polyimide flo hóa có chú trọng đến ống dẫn sóng. Yoshimura và cộng sự đã ứng dụng điện trường trong quá trình CVP của axit polyanic, tiền chất của polyimide, để xếp thẳng hàng các phân tử NLO trong khi trùng hợp. Họ đã công bố rằng hiện tượng màu kép không đáng kể được quan sát thấy trong lớp màng đối với đường song song phân cực nhẹ và đường vuông góc với hướng đã sắp xếp. Cho dù là không nhiều, điều này chỉ ra rằng polyme cực có thể được chế tạo mà không cần tiếp theo phải poling bằng đốt nóng. Tiếp theo, cũng có thể chế tạo ống dẫn sóng quang điện từ lớp màng polyme epoxy-amine, sử dụng E-CVD.

b) Third order

Tính chất third order bao gồm tự hội tụ hoặc phân kỳ, sự trộn lẫn 4 sóng, tính lưỡng bền quang học và tác động Kerr quang học. Hiện tượng trộn tần số này làm tăng sự phụ thuộc của chiết suất của vật liệu vào cường độ của sóng ánh sáng tới. Điều này đặt cơ sở cho mọi xử lý quang học thông tin, có thể được sử dụng để phát triển các thiết bị quang (photonic). Một trong các nhược điểm chính của các thiết bị mạch logic và chuyển mạch hoàn toàn quang học là chúng đòi hỏi năng lượng quan hệ đầu vào rất lớn. Hạn chế này có thể được khắc phục bằng cách phát triển các polyme có độ thụ cảm *X* lớn. Các mô hình lý thuyết dự báo tính không tuyến tính third order không cộng hưởng kết hợp với chuyển vị p-electron. Hơn nữa, cấu trúc phân tử là đối xứng tâm, vì vậy chúng phải có tính phi tuần hoàn.

Các polyme liên hợp đáp ứng được các yêu cầu này và vì vậy chúng nổi lên như là vật liệu được nghiên cứu rộng rãi nhất về độ thụ cảm X

của chúng. Một số ví dụ về polyme liên hợp và được nghiên cứu về tính chất NLO third order là polydiacetylenes, poly- p- phenylenevinylenes và polythiophene. Tuy nhiên, CVD chỉ được ứng dụng trong poly-p-phenylenevinylenes (PPV). Mặc dù vậy giá trị X không được công bố. Những nghiên cứu kĩ lưỡng về tính chất quang học third order của PPV nhìn chung có thể tìm đọc thêm tài liệu. Gần đây, McElvair và cộng sự đã công bố về giá trị X của LVD polyazomethine là ~ 10^{-4} c.s.u, có giá trị gần gấp đôi so với giá trị X của lớp màng polyazomethine định hướng.

V.3. Ứng dụng lớp phủ ngoài

V.3.1. Ứng dụng y sinh học

Bên cạnh các ứng dụng quang học và vi điện tử, polyme lắng đọng bằng CVD đỡ plasma và CVD nhiệt ngày càng được sử dụng trong nhiều ứng dụng y sinh học. Ví dụ như, các hạt dược liệu vi kết nang có parylene rất hiệu quả trong việc điều chỉnh giải phóng hoạt tính. Tetrafluoroethylene trùng hợp plasma, parylene và hỗn hợp ethylene/nitrogen có thể được sử dụng như chất liệu tương hợp máu.

V.3.2. Ứng dụng lớp phủ bảo vệ

Lớp phủ parylene mỏng giá thành thấp trên mối hàn hệ thống nhiên liệu, vòng chữ O, ống mềm và sơ đồ trong ô tô, tăng độ bền cho các nhiên liệu thay thế bảo vệ chống ăn mòn và các hư hỏng sớm của hệ thống nhiên liệu xe hơi. Bản chất tự nhiên của quá trình CVD thúc đẩy sự tạo thành lớp phủ ngoài rất mỏng mà lớp phủ ngoài này không thể thu được lắng đọng bằng các phương pháp khác. Tính chất này đã được khai thác để lưu giữ sách cũ và tài liệu tốt hơn và được sử dụng cho các di vật dễ vỡ, do lớp phủ parylene rất mỏng rất hiệu quả trong việc làm giảm độ giòn của chúng. Parylene còn được sử dụng như là lớp phủ cách điện trong biến áp cỡ nhỏ và phần ứng động cơ. Lớp phủ parylene còn được sử dụng cho bảo vệ chống ăn mòn cho một loạt các vật liệu vô cơ xốp mỏng. Hơn nữa, polyme CVD như parylene là kị nước và lớp phủ của chúng có thể dùng để chuyển nước siêu tinh khiết.

VI. Kết luận

Trong phần này, cơ sở của lắng đọng bay hơi hóa học đã được nghiên cứu nhấn mạnh về màng mỏng parylene. CVD, là phương pháp lắng đọng bay hơi có một số ưu điểm nổi bật so với phương

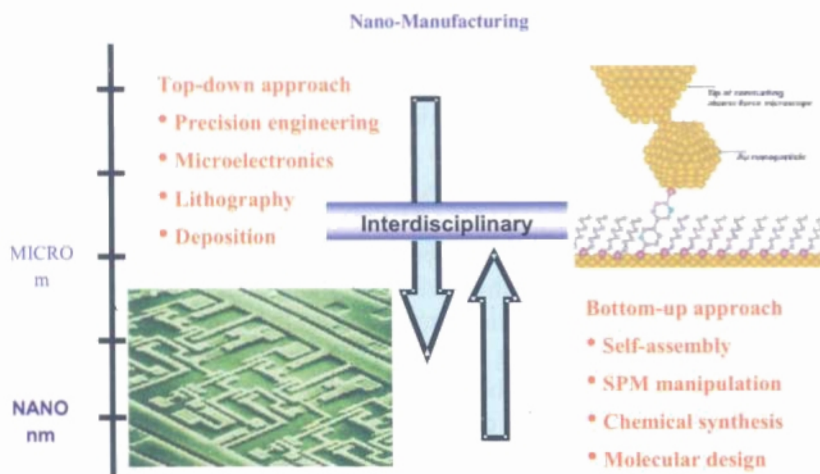
pháp lắng đọng màng mỏng thông thường như phương pháp dung dịch bazơ, sputtering... Hơn nữa, các polyme CVD nâng plasma có các tính chất đặc biệt như bậc liên kết ngang cao hơn, trong khi những phương pháp khác không đạt được. Tuy nhiên, chỉ có một số ít họ polyme riêng biệt có thể lắng đọng bằng CVD, cụ thể là parylene. polyimide, polyphenylene vinylenes và polynapthalene. Gần đây có một số công bố về vật liệu mới như monome flo hóa trùng hợp plasma (PPFM) và nanocomposite vô cơ - hữu cơ. Cơ chế lắng đọng cùng chi tiết trùng hợp đang được nghiên cứu tập trung vào tác động của các thông số lắng đọng lên tính chất lớp màng. Các polyme này đang được ứng dụng và nghiên cứu cho các ứng dụng tiềm năng trong tương lai trong nhiều công nghệ, mà nổi bật là các vật liệu liên kết hằng số lắng đọng thấp và các thiết bị quang học cùng với các ứng dụng lớp phủ chống ăn mòn và chống ẩm. Rõ ràng là, các tính chất tuyệt vời của polyme kết hợp với các ưu điểm có một không hai mà CVD có (ví dụ như khả năng lắng đọng ổn định, lớp phủ siêu mỏng độ nguyên chất cao) đang được tận dụng triệt để.

Chương 4

CÔNG NGHỆ TỰ LẮP GHÉP PHÂN TỬ

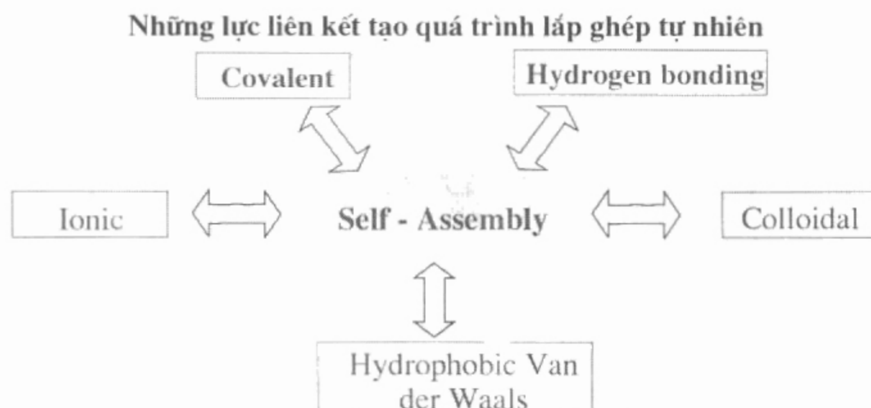
I. Mở đầu

Thế kỷ 21 là thời đại tin học hóa, với sự phát triển nhanh chóng của tin học viễn thông, ngành công nghiệp intenet tốc độ cao đa phương tiện đã trở thành ngành công nghiệp trọng tâm của thế kỷ 21. Chính vì vậy cần phải có công nghệ vi xử lý tốc độ siêu cao và các chíp có dung lượng siêu lớn. Việc thực hiện kỹ thuật này nếu vẫn dùng công đoạn chế tạo vật liệu bán dẫn silic kiểu trên xuống(Top-down) thì sẽ bị hạn chế. Điều này không chỉ gây khó khăn cho ngành tin học viễn thông mà cho cả toàn bộ ngành công nghiệp điện tử. Để bù đáp cho yêu cầu đó, đòi hỏi phải phát triển kỹ thuât vi xử lý. Công nghệ nano, với khuôn thước mới bằng việc chế tạo vật liệu nano có vi cấu trúc ba chiều, có thể giải quyết được những yêu cầu này (hình 4.1).



Hình 4.1. Công nghệ nano chế tạo vi điện tử

Trong chương này chúng tôi muốn giới thiệu kỹ thuật có thể sản xuất được vật liệu nano với chi phí thấp, đơn giản bằng cách sử dụng màng tự lắp ghép, một trong những nguyên lý cơ bản của các chất hình thành trong tự nhiên.



Hình 4.2. Những lực liên kết tạo quá trình tư lắp ghép tự nhiên

Có thể thấy rằng trong tự nhiên có rất nhiều cấu trúc hình thái mà chúng ta mong muốn, trong đó các cơ thể sống mang một hình thái vi cấu trúc rất đa rạng. Các đơn vị rất nhỏ được lắp ghép lại thành một đơn vị lớn hơn và lúc này trong quá trình biến đổi ở nhiệt độ, áp suất thường từ những đơn vị rất bé thành cấu trúc phức tạp hơn, cao hơn nhờ vào một nguyên lý rất cơ bản đó chính là quá trình tự lắp ghép (self-Assembly). Việc tự lắp ghép này là một trong những phương pháp quan trọng nhất tạo nên những cấu trúc phức tạp và có tính năng của cơ thể sống. Hiện tượng tự lắp ghép xảy ra trong tự nhiên như vậy (như biểu diễn trong sơ đồ hình 4.2) là do lực hút của liên kết đồng hóa trị, liên kết ion, liên kết cầu hydro, colloide, lực Van der Waals...

Mặc dù vẫn chưa hoàn toàn hiểu được rằng, thông qua tự lắp ghép trong tự nhiên như vậy, các cấu trúc tập trung và có tính năng như Chloroplast, với kích thước micro, thực hiện phản ứng quang hợp trong tế bào cây xanh như thế nào? Gần đây các nghiên cứu dùng nguyên lý cơ bản tự lắp ghép để điều chế vật liệu nano có quy tắc theo chu kỳ, mà rất khó điều chế bằng kỹ thuật thông thường, đang diễn ra rất sôi nổi. Người ta gọi kỹ thuật sử dụng các hiện tượng của cơ thể sống trong tự nhiên nh- ư vậy là quá trình mô phỏng sinh học (Biomimetic process). Bằng cách bắt chước tính năng tự lắp ghép của tự nhiên, đã có nhiều báo cáo về các phương pháp chế tạo những chất có cấu tạo tính năng cao bằng cách sắp xếp theo quy luật các thành phần hóa học và rập khuôn (patterning) mà rất khó tạo được bằng kỹ thuật thông thường. Những ví dụ tiêu biểu trong lĩnh vực này có thể nêu ở đây trong việc sử dụng tính chất tự lắp ghép để chế tạo các vật liệu nano như diode Zerner, single electron transistor kim loại- chất cách điện- kim loại cluster nano, chất cách điện hiển thị huỳnh quang và cấu trúc Pin Lithium cực nhỏ, hay dùng lĩnh vực tự lắp ghép lớp với lớp giữ cao phân tử dẫn điện và cluster nano bán dẫn.

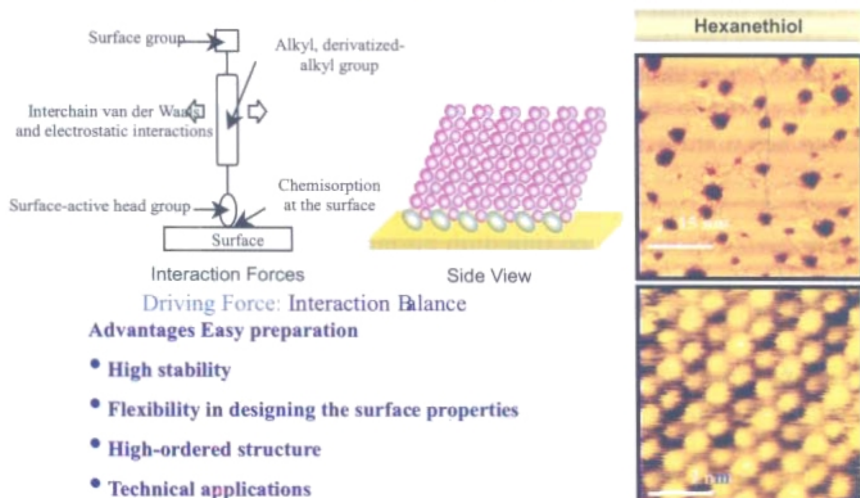
Công trình mô phỏng sinh học được biết hiện nay có thể chia ra làm hai loại. Loại thứ nhất là sử dụng tự lắp ghép phân tử hay tự lắp ghép dùng các phân tử lớn làm khuôn để điều khiển. Ví dụ tiêu biểu là sử dụng chất MCM- 41 làm khuôn. Thứ hai là làm sao cho các vật liệu định chế tạo lớn lên chỉ trong dung dịch phản ứng, có định hướng của môi trường được sắp xếp thật tốt. Có thể sử dụng những chất tiêu biểu như micel, micel đảo, vesicles, micro emulssion, màng tự lắp ghép...làm môi trường phản ứng để chế tạo các hạt nano có độ lớn đa dạng hoặc các chất cấu trúc đơn tích hợp vô cơ - hữu cơ có tính định hướng nhất định. Trong chương này chúng tôi muốn giới thiệu một cách tổng quát phương pháp tạo màng tự lắp ghép phân tử đơn lớp và đa lớp.

II. Màng mỏng đơn lớp theo công nghệ tự lắp ghép (Self-Assembled Monolayer - SAM)

Màng mỏng đơn lớp tự sắp xếp là màng mỏng nano đơn lớp được hình thành bằng cách tự lắp ghép có quy luật trên bề mặt của thể rắn. Màng mỏng hữu cơ hình thành dựa vào cấu trúc của phân tử hữu cơ. Cấu trúc này bao gồm những thành phần cơ bản: Thứ nhất là phần đầu (head group), đây là phần quan trọng nhất, phần này có khả năng hấp thụ tạo liên kết với bề mặt của đế phủ, là tiền đề then chốt để tạo thành màng mỏng nano đơn lớp. Phần thứ hai là mạch alkyl dài, chính nhờ cấu trúc mạch alkyl này đã tạo được màng mỏng nano do lực liên kết Van der Waals. Phần cuối là nhóm chức năng đóng vai trò hoạt hóa bề mặt màng mỏng nano. Nhóm chức này được gắn gộp vào thành phần phân tử hữu cơ tùy theo nhu cầu ứng dụng của màng mỏng. Hình 4.3 là cấu trúc màng SAM và phân tử hữu cơ tạo màng.

Nói một cách khác, SAM là một màng mỏng nano đơn lớp hình thành bởi phân tử hữu cơ có khả năng hấp thụ trên bề mặt của chất rắn, phần đuôi của chất hữu cơ này có thể tác dụng tương hỗ với các siêu phân tử hình thành bề mặt hoạt tính chức năng. Quá trình hình thành SAM có thể ở trạng thái lỏng, khí trên bề mặt đế có lá kim loại, thủy tinh, chất bán dẫn.

Lịch sử nghiên cứu về SAM bắt đầu từ năm 1946 do W.C. Bigelone và Lisman khởi xướng bằng việc tạo màng mỏng chứa gốc cacboxyl trên bề mặt của bạch kim Pt, tiếp sau là kết quả tạo màng mỏng sử dụng alkyltrichlorosilane trên bề mặt SiO_2. Sau đó rất nhiều nghiên cứu tạo SAM tự lắp ghép khác nhau được tiến hành, trong đó đáng kể nhất là loại SAM hữu cơ silane (organosilane SAM), loại này được tạo thành nhờ tương tác giữa nhóm – OH trên bề mặt đế và phân tử hữu cơ silane. Loại thứ hai là alkanethiols SAM. Loại này được hình thành nhờ lực liên kết giữa nhóm thiols với bề mặt kim loại vàng, bạc... SAM alkanethiols được nghiên cứu nhiều do tính bền vững cao trong môi trường.



Hình 4.3. Cấu tạo màng SAM và phân tử hữu cơ tạo màng

Việc nghiên cứu cấu trúc và tính chất bề mặt SAM được tiến hành nhờ những công cụ phân tích hiện đại như AFM (atomic force mocroscopy), STM (scanning tunneling microscopy) hoặc XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), SPR (surface plasmon resonance), PIERS (polarized infrared external reflectance spectroscopy).

II.1. Màng mỏng tự lắp ghép alkanethiols (SAM of alkanethiols)

Hợp chất alkanethiols có lực liên kết rất mạnh trên bề mặt của kim loại như vàng, bạc, đồng, bạch kim... trong đó kim loại được sử dụng nhiều nhất là vàng. SAM hình thành rất dễ dàng trên bề mặt vàng, bề mặt vàng dễ nhận được từ phương pháp bốc hơi chân không, phương pháp phún xạ, phương pháp mạ điện. Mặt khác, bề mặt vàng rất bề vững môi trường, nó không bị oxi hóa dưới nhiệt độ nóng chảy, bền vững môi trường và hóa học. Ngoài ra có rất nhiều thiết bị để xác định độ dày màng mỏng vàng đã được chế tạo, vì vậy rất thuận lợi cho việc nghiên cứu. Tiếp theo là kim loại bạc cũng được nghiên cứu nhiều nhưng vì bạc dễ bị oxy hóa hơn trong không khí, cũng như bạc, đồng cũng dễ bị oxy hóa trong không khí nên hai kim loại này ít được sử dụng. Ngược lại bạch kim (Pt) hiện tại chưa được nghiên cứu nhiều, nhưng triển vọng lớn vì ngoài tính bền vững không bị oxy hóa trong không khí, nó còn được sử dụng làm xúc tác, vì vậy trong tương lai sẽ được nghiên cứu nhiều.

Công trình mô phỏng sinh học được biết hiện nay có thể chia ra làm hai loại. Loại thứ nhất là sử dụng tự lắp ghép phân tử hay tự lắp ghép dùng các phân tử lớn làm khuôn để điều khiển. Ví dụ tiêu biểu là sử dụng chất MCM- 41 làm khuôn. Thứ hai là làm sao cho các vật liệu định chế tạo lớn lên chỉ trong dung dịch phản ứng, có định hướng của môi trường được sắp xếp thật tốt. Có thể sử dụng những chất tiêu biểu như micel, micel đảo, vesicles, micro emulssion, màng tự lắp ghép...làm môi trường phản ứng để chế tạo các hạt nano có độ lớn đa dạng hoặc các chất cấu trúc đơn tích hợp vô cơ - hữu cơ có tính định hướng nhất định. Trong chương này chúng tôi muốn giới thiệu một cách tổng quát phương pháp tạo màng tự lắp ghép phân tử đơn lớp và đa lớp.

II. Màng mỏng đơn lớp theo công nghệ tự lắp ghép (Self-Assembled Monolayer - SAM)

Màng mỏng đơn lớp tự sắp xếp là màng mỏng nano đơn lớp được hình thành bằng cách tự lắp ghép có quy luật trên bề mặt của thể rắn. Màng mỏng hữu cơ hình thành dựa vào cấu trúc của phân tử hữu cơ. Cấu trúc này bao gồm những thành phần cơ bản: Thứ nhất là phần đầu (head group), đây là phần quan trọng nhất, phần này có khả năng hấp thụ tạo liên kết với bề mặt của đế phủ, là tiền đề then chốt để tạo thành màng mỏng nano đơn lớp. Phần thứ hai là mạch alkyl dài, chính nhờ cấu trúc mạch alkyl này đã tạo được màng mỏng nano do lực liên kết Van der Waals. Phần cuối là nhóm chức năng đóng vai trò hoạt hóa bề mặt màng mỏng nano. Nhóm chức này được gắn gộp vào thành phần phân tử hữu cơ tùy theo nhu cầu ứng dụng của màng mỏng. Hình 4.3 là cấu trúc màng SAM và phân tử hữu cơ tạo màng.

Nói một cách khác, SAM là một màng mỏng nano đơn lớp hình thành bởi phân tử hữu cơ có khả năng hấp thụ trên bề mặt của chất rắn, phần đuôi của chất hữu cơ này có thể tác dụng tương hỗ với các siêu phân tử hình thành bề mặt hoạt tính chức năng. Quá trình hình thành SAM có thể ở trạng thái lỏng, khí trên bề mặt đế có lá kim loại, thủy tinh, chất bán dẫn.

Lịch sử nghiên cứu về SAM bắt đầu từ năm 1946 do W.C. Bigelone và Lisman khởi xướng bằng việc tạo màng mỏng chứa gốc cacboxyl trên bề mặt của bạch kim Pt, tiếp sau là kết quả tạo màng mỏng sử dụng alkyltrichlorosilane trên bề mặt SiO_2. Sau đó rất nhiều nghiên cứu tạo SAM tự lắp ghép khác nhau được tiến hành, trong đó đáng kể nhất là loại SAM hữu cơ silane (organosilane SAM), loại này được tạo thành nhờ tương tác giữa nhóm – OH trên bề mặt đế và phân tử hữu cơ silane. Loại thứ hai là alkanethiols SAM. Loại này được hình thành nhờ lực liên kết giữa nhóm thiols với bề mặt kim loại vàng, bạc... SAM alkanethiols được nghiên cứu nhiều do tính bền vững cao trong môi trường.

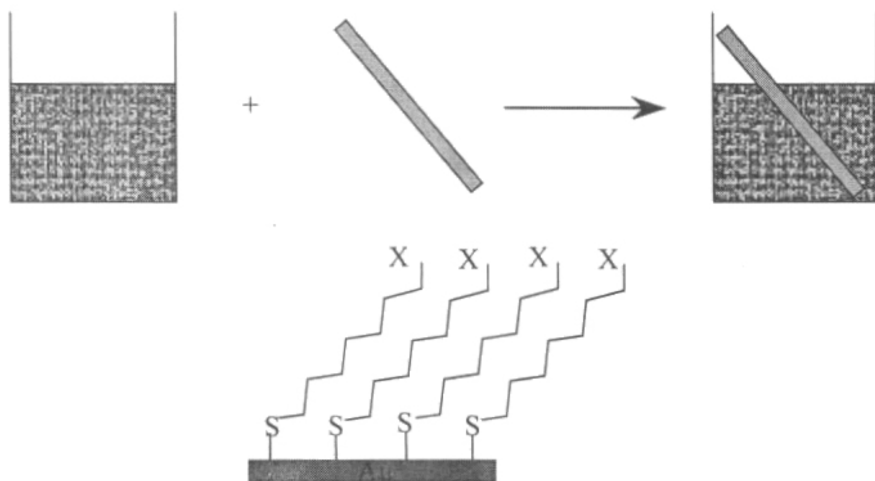
II.1.1 Quá trình tạo SAM trong dung dịch alkanethiol

SAM- thiol có thể hình thành theo cách sắp xếp trong môi trường dung dịch hoặc trong thể khí, trong đó phương pháp dung dịch được chú trọng và thực hiện nhiều. Quá trình công nghệ hình thành màng SAM-thiol trải qua các giai đoạn:

Chế tạo dung dịch alkanethiols trong ethanol (~1 – 10 mM).

Tạo tấm đế có lớp phủ vàng, bạc, đồng hoặc paladi.

Nhúng tấm đế có phủ kim loại vào dung dịch alkanethiol trong thời gian khoảng 12 – 18 giờ. Công nghệ phủ được trình bày trong hình 4.4. Sau khi nhúng tấm phủ kim loại vài dung dịch alkanethiol thì quá trình hình thành SAM rất rõ. Nhưng để tạo màng SAM có mật độ phân tử cao và khắc phục những nhược điểm của màng, ta cần để thời gian lâu hơn cần thiết.

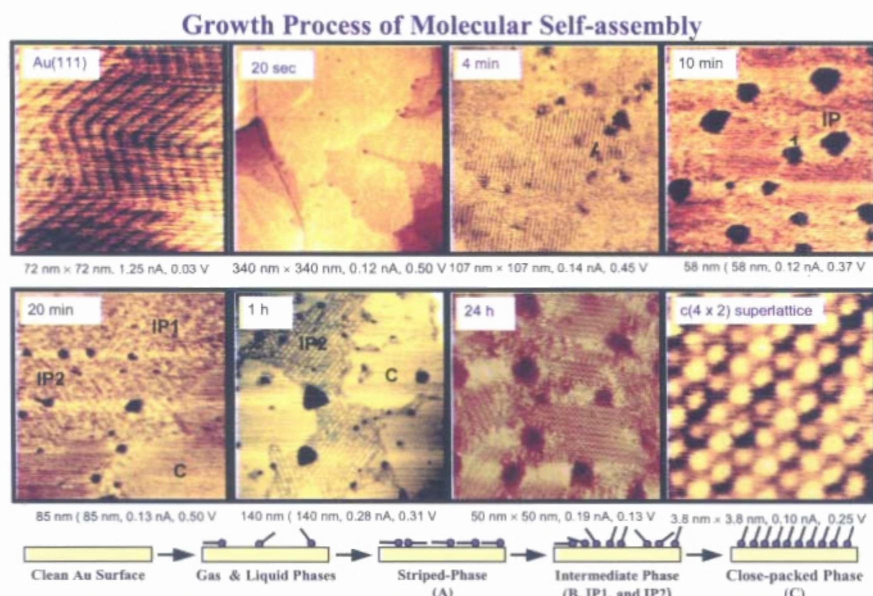


Hình 4.4. Quá trình tạo SAM trong dung dịch alkanethiol

Thông thường màng SAM hình thành tốt ở nhiệt độ 298°K, nhưng khi tiến hành tạo màng ở nhiệt độ càng cao thì loại bỏ được quá trình hấp thụ các tạp chất và tạo điều kiện tốt cho quá trình ly tụ của phân tử dung môi. Kết quả có thể nhận được những SAM có độ sắp xếp tốt giữa các phân tử hữu cơ. Sự hình thành SAM bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố như dung môi, nồng độ và độ sạch của chất hấp thụ hữu cơ, thời gian nhúng, nhiệt độ, nồng độ oxy trong dung dịch, độ sạch của bề mặt kim loại phủ, độ dài của mạch hữu cơ alkanethiols. Những yếu tố này nếu chuẩn hóa tốt ta có thể nhận được màng SAM với mật độ chất hấp thụ đạt cực đại $4{,}5.10^{14}$ phân tử/ cm^2.

II.1.2. Cơ chế hình thành màng SAM-alkanethiols và tính ổn định của nó

Cơ chế của quá trình tạo SAM alkanethiols đã được nghiên cứu và lý giải nhiều nhưng cho đến nay cơ chế này vẫn còn nhiều cấn đề cần làm sáng tỏ. Theo nhiều tác giả, cơ chế tạo SAM- alkanethiols trên bề mặt màng có thể xảy ra như sau (hình 4.5).





Hình 4.5. Quá trình hình thành màng SAM

Đầu tiên phản ứng oxy hóa xảy ra khi nhóm alkanethiols với liên kết S- H tiếp xúc với bề mặt vàng (phản ứng oxy hóa cộng – oxidative addition).

Tiếp theo là phản ứng khử loại hydro (reductive elimination).

Quá trình SAM hình thành theo phương trình sau:

$$R{-}S{-}H \quad + \quad Au_n^o \longrightarrow R{-}S^{-}Au^{+}.Au_n^o \quad + \quad 1/2\ H_2$$

Độ bền của màng

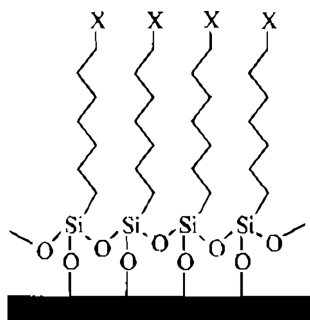
Độ bền nhiệt của màng SAM trên bề mặt vàng đã được nghiên cứu nhiều bằng các phương pháp phân tích STM, XPS, TPD (temperature programmed desorption). Bằng phương pháp phân tích STM đã cho thấy màng SAM chịu được nhiệt độ 324°K trong môi trường chân không. Màng bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ 375°K đến khoảng 500°K, ly tụ hoàn toàn giữa đế và chất hữu cơ. Nếu trong môi trường không khí ở nhiệt độ 375°K trong khoảng 40 giờ quá trình ly tụ xảy ra đồng thời với phản ứng oxy hóa cục bộ.

II.2. Màng tự lắp ghép SAM-alkylsiloxanes

Màng SAM-alkylsiloxanes hình thành do sự kết hợp giữa nhóm siloxane với nhóm chức – OH trên bề mặt của đế phủ bằng các hợp chất SiO_2, Al_2O_3, mica, thủy tinh. Hợp chất hữu cơ chủ yếu là alkylchlorosiloxane. Màng SAM-alkylsiloxanes có tính ổn định cao nên được ứng dụng nhiều để xử lý và hoạt hóa bề mặt.

II.2.1. Quá trình hình thành màng SAM-alkylsiloxanes

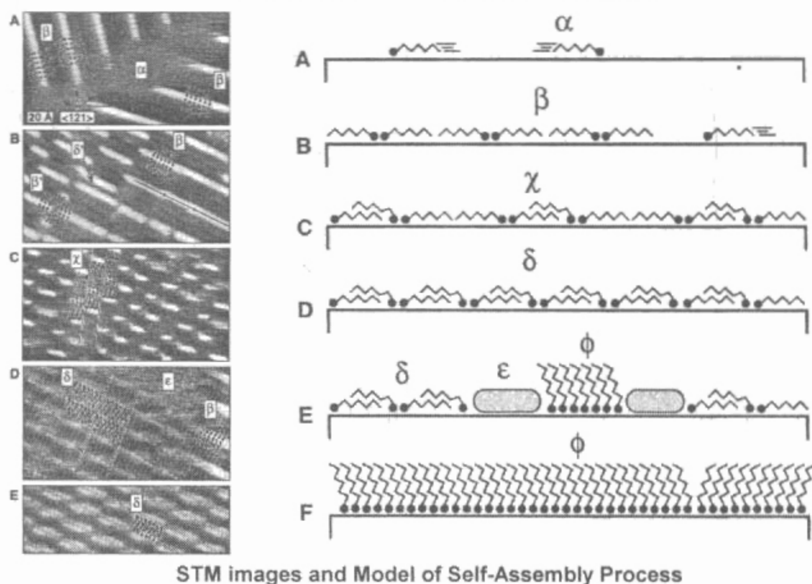
Đầu tiên phân tử alkyltrichlorosilane hấp thụ trên bề mặt SiO_2. Liên kết Si-Cl bị thủy phân sinh ra liên kết Si-OH. Gốc hoạt tính OH phản ứng với nhóm OH trên bề mặt và hình thành liên kết Si-O-Si thông qua phản ứng ngưng tụ loại nước như hình 4.6



Hình 4.6. Quá trình hình thành SAM-alkylsiloxanes

Theo cơ chế này, nước đóng vai trò quan trọng trong quá trình hình thành của SAM-alkylsiloxanes (hình 4.7). Khi SAM bắt đầu hình thành, nếu hàm lượng nước quá nhiều thì sẽ xảy ra phản ứng trùng hợp tạo thành cao phân tử từ nhóm hoạt tính phần đuôi của alkylsiloxanes. Vì vậy, SAM không hình thành. Ngược lại, nếu hàm lượng nước quá ít sự hình thành SAM cũng khó xảy ra. Vì vậy, việc điều khiển hàm lượng nước thích hợp là yếu tố quan trọng trong quá trình hình thành SAM. Ngoài việc điều khiển hàm lượng nước, một loạt các yếu tố và điều kiện khác cũng làm ảnh hưởng đến quá trình tạo thành SAM. Công nghệ hình thành SAM-alkylsiloxanes cho đến nay vẫn đòi hỏi phải hoàn thiện và nâng cao. Với các kết quả nghiên cứu hiện tại thì hàm lượng nước cần thiết cho sự hình thành SAM vào khoảng 0,15mg trong 100ml alkylsiloxane.

Molecular Assembled Process



STM images and Model of Self-Assembly Process

Hình 4.7. Quá trình hình thành màng SAM alkylsiloxan

Tính bền nhiệt của màng SAM-alkylsiloxanes

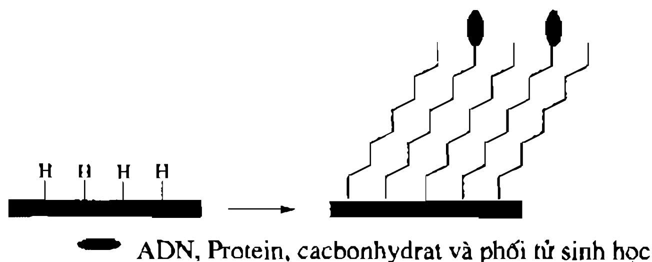
Trong chân không màng SAM-alkylsiloxanes bền vững đến 740°K. Trên nhiệt độ này màng các phân tử alkylsiloxanes bắt đầu ly tụ và liên kết C- C bắt đầu phân hủy. Kết quả là các nhóm hydrocacbon ly tụ độ dài mạch alkyl ngắn lại. Năng lượng phân hủy của các liên kết C- C và Si- C là 80 và 70 kcal/mol. Nhưng ở điều kiện 740°K năng lượng ly tụ (desorption activation energy) khoảng 45 kcal/mol, vì vậy không thể lý giải sự phân hủy và ly tụ của nhóm liên kết C- C và C- Si. Để lý giải quá trình phân hủy ly tụ này người ta chú ý đến cơ chế radical. Thông thường nhóm n-alkan phân hủy năng lượng ly tụ của màng SAM vì vậy giải thích quá trình phân hủy ly tụ theo cơ chế radical là thích hợp. Mặt khác nhóm đầu siloxane tồn tại trên bề mặt đến 1100°K.

II.3. Những màng SAM khác

II.3.1 Alkyl SAM

Việc tạo màng mỏng nano hữu cơ phủ trên bề mặt silicon được thực hiện bằng phương pháp tự lắp ghép. Màng SAM alkyl không những bảo vệ bề mặt silicon mà còn tạo bề mặt hoạt tính có chức năng theo yêu cầu. Quá trình tạo màng SAM- alkyl được tiến hành theo từng giai đoạn theo

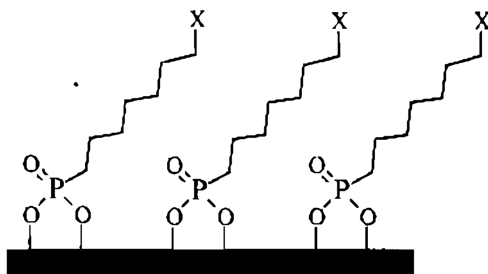
cơ chế: dùng bức xạ tử ngoại hoặc nhiệt hóa các alken thành những radical, khi các alken tiếp xúc trên bề mặt silicon nó phản ứng với nguyên tử hydro phủ trên mặt và hình thành SAM-alkyl ta có thể hoạt hóa bề mặt silicon tạo ra bề mặt chức năng, ví dụ như gắn nhóm DNA, polypeptit, nhóm hoạt tính sinh học để chế tạo các sensor sinh học (hình 4.8).



Hình 4.8. Sự hình thành SAM-alkyl trên bề mặt Si-H

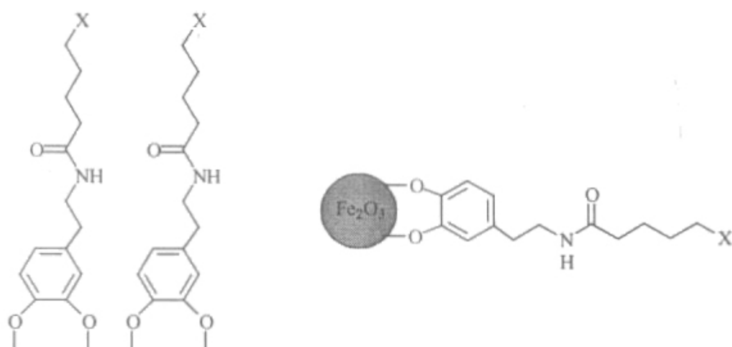
II.3.2. SAM- dihydroxyphenylethylamine (Dopamine)

Hợp chất dopamine có khả năng tạo liên kết tốt trên bề mặt của các chất oxit sắt, titan, thép... Vì vậy nó được sử dụng nhiều trong tạo màng mỏng SAM trên bề mặt của các chất này đồng thời hoạt hóa bề mặt của nó. Nếu nhóm cuối của gốc alkyl có chức năng là chất khơi mào cho phản ứng trùng hợp polyme thì người ta có thể chế tạo được vật liệu composit có khả năng tương hợp cao do liên kết hóa học giữa các phân tử polyme với kim loại. Quá trình hình thành SAM dopamine được trình bày trong hình 4.9.



Hình 4.9. Cơ chế hình thành SAM dopamine

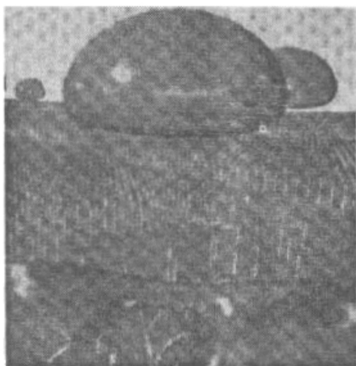
SAM dopamine là phương pháp tạo hạt nano rất hiệu quả như tạo hạt nano từ tính, tạo hạt ligand sinh học. Quá trình tạo màng hữu cơ bọc ngoài các hạt nano kim loại xảy ra theo cơ chế trùng hợp ghép bề mặt (living radical surface graft polymerization) (Hình 4.10).



Hình 4.10. Quá trình tạo hạt nanospheres bằng phương pháp SAM dopamine

II.3.3. Màng mỏng SAM alkanephosphoric axit (SAM AP)

Như ta đã biết titan và titan hợp kim cùng những kim loại khác như thiếc, sắt, nhôm, đồng rất dễ bị oxi hóa, vì vậy để bảo vệ bề mặt của các vật thể kim loại này người ta tạo một lớp màng mỏng theo phương pháp SAM bằng hợp chất alkanephosphoric axit (gọi tắt là SAM-AP). Quá trình tạo SAM-AP rất đơn giản thông qua xử lý bề mặt kim loại trong dung dịch alkanephosphoric axit với sự gia nhiệt nhẹ. SAM-AP hình thành như hình 4.11.

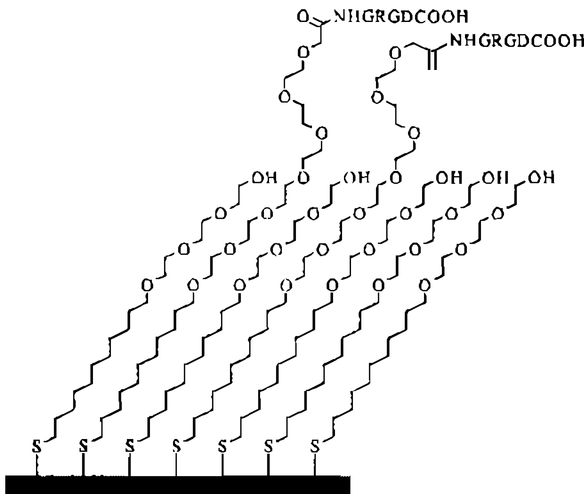


Hình 4.11. Hình thành SAM- AP

II.4. Điều chỉnh tính chất bề mặt theo công nghệ SAM

II.4.1. Điều chỉnh nhóm chức năng

Một ứng dụng của SAM là bảo vệ bề mặt kim loại chống oxy hóa và làm mềm hóa vật liệu. Trong kỹ thuật cao người ta lợi dụng quá trình tạo SAM để tạo các nhóm chức hoạt tính trên bề mặt của vật liệu. Nhờ những nhóm chức này để chế tạo các vật liệu cảm biến, vật liệu kỹ thuật mẫu dưỡng (patterning). Vì vậy, việc nghiên cứu điều chỉnh nhóm chức của các phân tử hữu cơ tạo SAM đóng vai trò quan trọng. Với việc thay đổi nhóm chức ta có thể điều chỉnh cấu trúc và đặc tính bề mặt của vật liệu. Ví dụ như nhóm chức cuối của phân tử hữu cơ là $-CH_3$ bề mặt vật liệu có tính chất kỵ nước, nhưng nếu nhóm chức là -OH hoặc –COOH thì vật liệu có tính ưa nước. Bằng việc điều chỉnh nhóm chức ta có thể phủ trên bề mặt lớp hạt nano từ dung dịch có chứa nano. Gần đây việc ứng dụng hoạt tính sinh học trên bề mặt đã đóng vai trò quan trọng trong việc chế tạo hạt mang thuốc kích thước nano. Hình 4.12 là sơ đồ thiết kế tạo bề mặt có tính năng kết hợp chọn lọc với các tế bào của nhóm ethylenglycol.



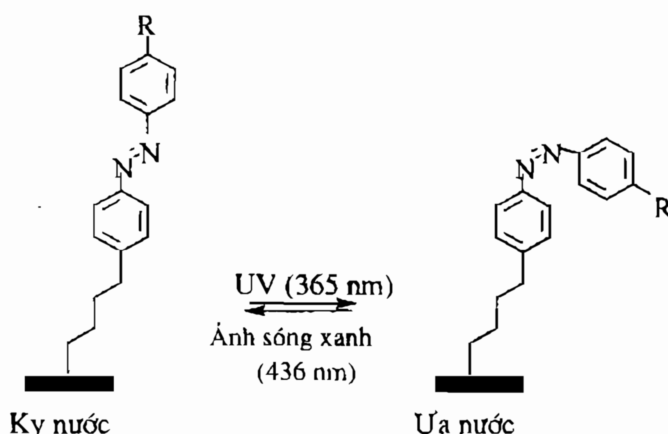
Hình 4.12. Mô hình màng mỏng tính năng kết hợp chọn lọc tế bào

II.4.2. Điều khiển hoạt tính bề mặt động dựa vào khả năng nhạy cảm điều kiện

II.4.2.1. Điều khiển tính ưa nước (Wettability Switching)

Như ta đã biết hợp chất azobenzen khi có tác dụng của ánh sáng thì cấu trúc phân tử của nó thay đổi theo trạng thái đồng hình cis-trans. Cụ

thể khi ta bức xạ ánh sáng tử ngoại UV có bước sóng λ = ~ 365nm thì phân tử azobenzen có cấu tạo cis. Nhưng khi bức xạ ánh sáng xanh ở bước sóng λ = 365nm thì phân tử này chuyển sang cấu tạo trans bền vững. Với sự biến đổi cấu trúc như vậy, khi được phủ trên bề mặt của SAM, phân tử làm thay đổi tính ưa nước của nó. Nhóm các nhà khoa học Ichimura đã nghiên cứu quá trình thay đổi này và đưa ra sơ đồ cấu trúc và tính ưa nước như hình 4.13.



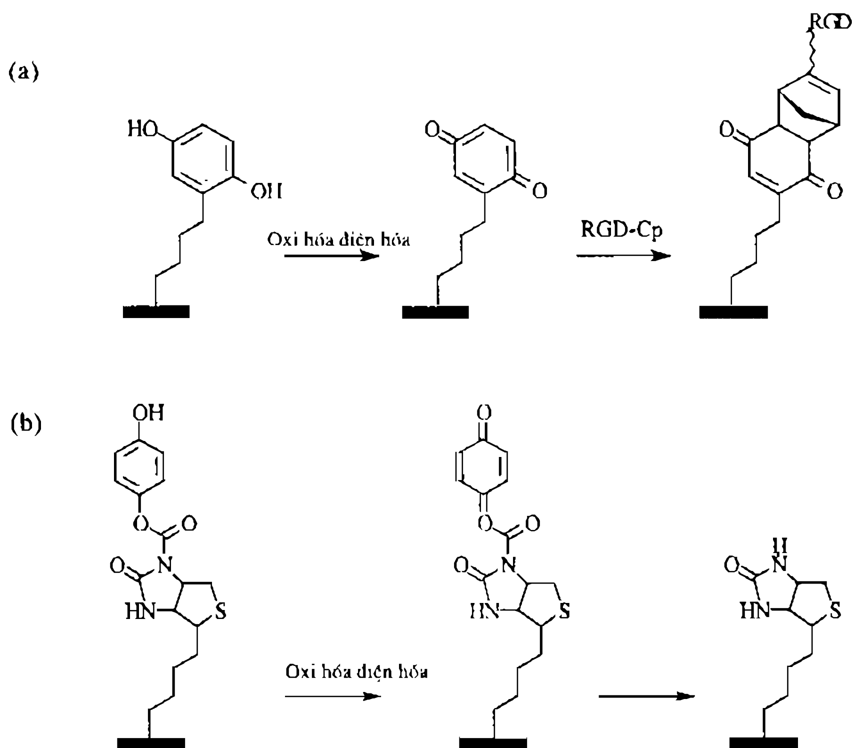
Hình 4.13. Đặc tính ưa nước thay đổi của màng SAM có nhóm azobenzen dưới tác dụng của ánh sáng

Ngoài tác dụng bức xạ ánh sáng, khi ta thay đổi điện tích hoặc từ tính bề mặt SAM ta cũng nhận được hiệu ứng điều khiển tính ưa nước của bề mặt có vật liệu SAM như nhóm Langer đã tiến hành thí nghiệm thay đổi điện tích bề mặt của SAM. Trong trường hợp nhóm chức mang điện tích âm, khi điều khiển điện áp bề mặt mang điện tích âm, do tác dụng điện tích trái dấu nên nhóm chức bị đẩy lên cao. Trên bề mặt SAM hình thành các nhóm ưa nước, vì vậy SAM có tính ưa nước cao. Ngược lại khi thay đổi điện tích kim loại là điện tích dương, lúc này do tác dụng lực điện trường các nhóm chức điện âm bị hút xuống, đồng thời mạch cacbon trung gian nổi lên trên bề mặt, vì vậy SAM có đặc tính kỵ nước. Lợi dụng hiệu ứng thay đổi này người ta có thể chế tạo sensor màng đơn phân tử.

II.4.2.2. Hiệu ứng hoạt tính sinh học

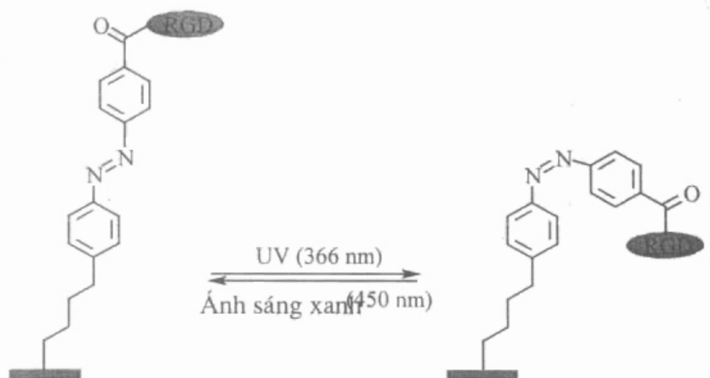
Hiệu ứng thay đổi tính chất bề mặt SAM theo tính chất điện đã được nghiên cứu ứng dụng chế tạo vật liệu có bề mặt hoạt tính sinh học. Nhóm nghiên cứu của MrKsich đã tiến hành chế tạo SAM trên bề mặt vàng với phân tử hữu cơ có nhóm chức là hydro anion. Thông qua phản ứng oxy

hóa điện nhóm quinon biến đổi dễ dàng tiến hành phản ứng với nhóm cyclopentadiene (cp) có ligand hoạt tính sinh học theo cơ chế Diels-Aldes. Như vậy, nếu ligand gắn vào cyclopentadiene (cp-tag) có đặc tính sinh học gì thì ta sẽ nhận được bề mặt SAM-cp-tag có đặc tính sinh học đó. Ví dụ như biotin- cp ta sẽ có SAM trên bề mặt đặc tính liên kết streptanidine hoặc ta có thể tạo bề mặt có liên kết tế bào RGD- cp hoặc cacbonhydrachope hoặc oligopeptit- cp. Hai ví dụ như hình 4.14a và 4.14b.



Hình 4.14. Quá trình điều khiển hoạt tính bề mặt bằng phản ứng oxy hóa điện hóa

Trường hợp azobenzen như đã thấy ở trên, khi bức xạ ánh sáng cấu trúc thay đổi cis- trans theo bước sóng ánh sáng. Lợi dụng đặc tính này ta có thể kết hợp tính ưa nước trên bề mặt tế bào với liên kết RGD peptit. Khi kết hợp bề mặt tế bào RGD peptit với nhóm azobenzen ta có thể điều khiển phối trí bề mặt tế bào RGD peptit theo các hình thù với khả năng liên kết của bề mặt với các tế bào một cách sinh động. Hình 4.15 là sơ đồ cơ chế điều khiển đặc tính bề mặt của SAM gắn phân tử azobenzen.

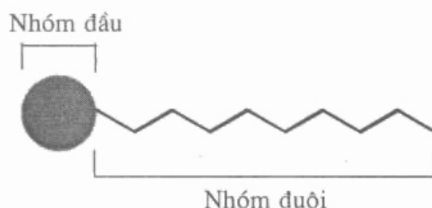


Hình 4.15. Cơ chế điều khiển đặc tính bề mặt của SAM có nhóm azobenzen

III. Màng nhị phân tử (self-assembled bilayers) và màng cao phân tử tự lắp ghép (self-assembled polymeric monolayers) nhờ hấp phụ vật lý

III.1. Màng nhị phân tử (self-assembled bilayers)

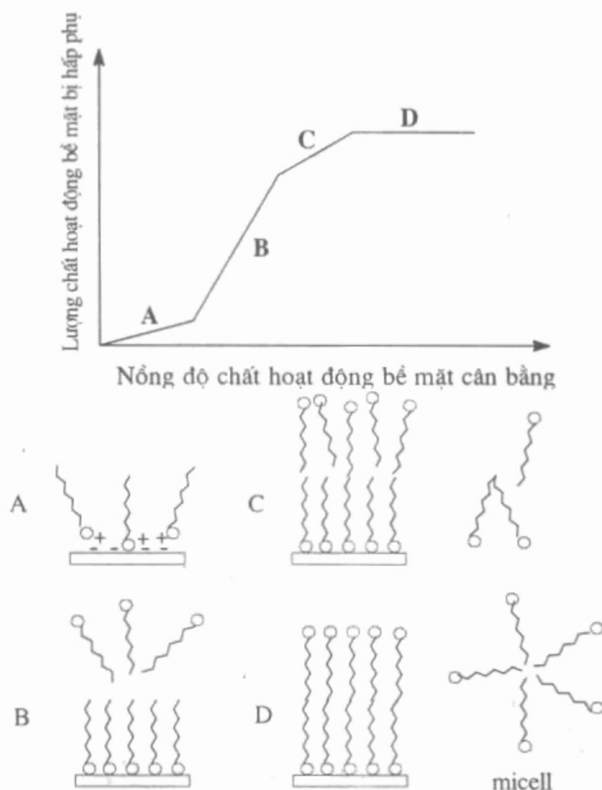
Chất hoạt động bề mặt tiêu biểu cho phân tử lưỡng cực tính, có thể chia ra hai phần đầu và đuôi, theo tính chất ion của phần đầu có thể chia thành chất hoạt động bề mặt ion dương, ion âm hay không ion.



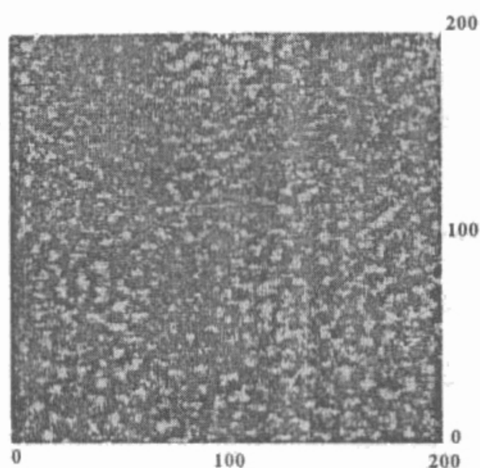
Biến tướng đa dạng của chất hoạt động bề mặt như vậy, như đã đề cập ở phần mở đầu, có thể ứng dụng rộng rãi làm khuôn nano để chế tạo vật liệu dạng MCM có cấu tạo nano rất đa dạng.

Hình 4.16 là sơ đồ hấp thụ đẳng nhiệt chất hoạt động bề mặt điển hình từ dung dịch nước lên oxit khoáng và đồ thị hình thành giai đoạn MCM.

Hình 4.17 là ảnh AFM của chất hoạt động bề mặt đã được hấp thụ vào rang giới giữa silica và nước.

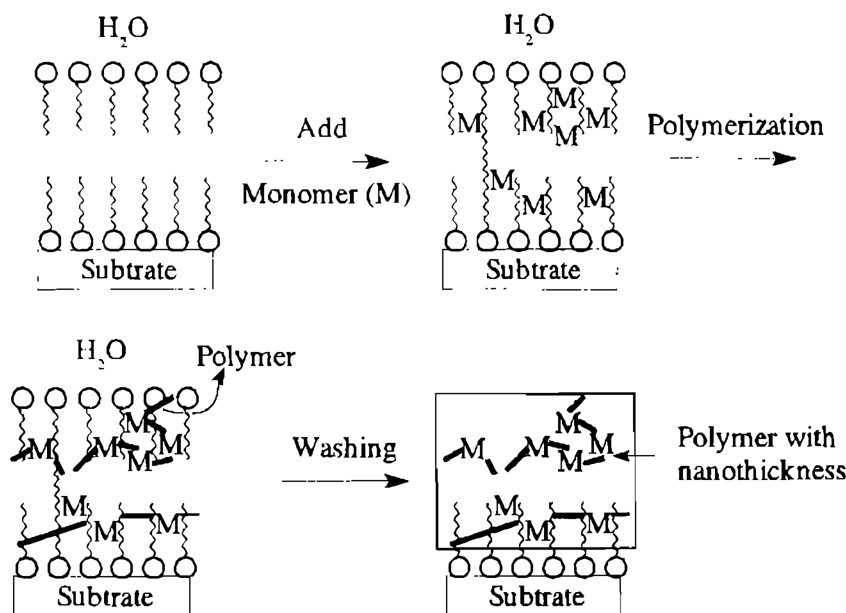


Hình 4.16. Sơ đồ hấp thụ đẳng nhiệt chất hoạt động bề mặt điển hình từ dung dịch nước lên oxit khoáng



Hình 4.17. Ảnh AFM của chất hoạt độngbề mặt đã được hấp phụ vào ranh giới giữa silica và nước

Tuy nhiên trong dung dịch nước ở nồng độ micell tới hạn (critical micelle concentration: CMC) của chúng, các chất hoạt động bề mặt có thể được hấp phụ lên bề mặt tấm phẳng, hình thành màng nhị phân tử có tính quy luật tương tự màng Langmuir- Blodgette (LB) hoặc micelle bề mặt. Vì vậy ta có thể chế tạo được các vật liệu nano rất đa dạng nhờ dùng các màng nhị phân tử này làm môi trường phản ứng, trong đó tốc độ và sự chuyển hóa vật chất được điều khiển, được hạn chế khác hẳn với môi trường phản ứng bậc hai thông thường.

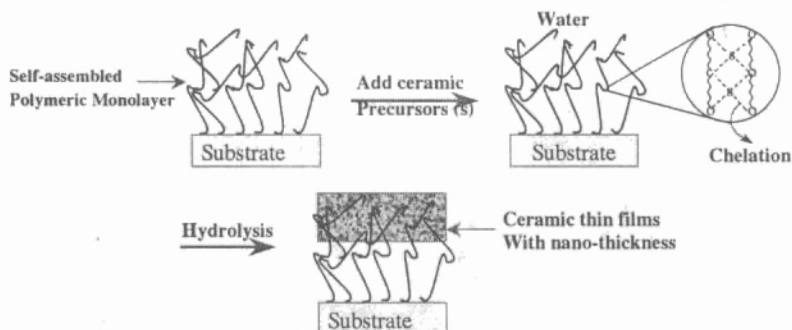


Hình 4.18. Sơ đồ cơ chế hình thành màng nhị phân tử

Việc hình thành màng nhị phân tử tự lắp ghép như vậy có thể điều chế dễ dàng không chỉ các tấm có độ mềm tốt mà cả các hạt xốp nữa. Việc hình thành được màng tự lắp ghép hay không có thể sử dụng đường cong hấp phụ đẳng nhiệt để theo dõi. Như vậy thông qua ảnh AFM và phổ FTIR bề mặt các màng nhị phân tử hình thành trên tấm mica được biết có tính chất tương tự màng LB.

Theo điện tích bề mặt màng mỏng và tính chất bên trong của màng nhị phân tử ta có thể hòa tan nhiều chất hữu cơ hay ion hoạt tính vào đó. Sau khi hòa tan, đơn phân có khả năng trùng hợp vào màng nhị phân tử hay bề mặt, thì khi tiến hành phản ứng trùng hợp ta có thể dễ dàng thu được trên bề mặt mica một lớp polyme có độ dày từ vài nm đến hàng trăm nm, với tính chất rất khác so với polyme trùng hợp trong dung môi, như sơ đồ hình 4.18.

Có thể điều khiển được thành phần hóa học bên trong và điện tích bề mặt của màng nhị phân tử tự lắp ghép để thu được trên bề mặt tấm phẳng dạng màng mỏng nano cao phân tử. Hơn nữa cũng dùng chính nguyên lý này, sau khi hình thành lên tấm phẳng loại màng mỏng cao phân tử dạng oligome, nếu trong đó hòa tan vào màng cao phân tử các chất gốc ceramic có độ dày nano (sơ đồ hình 4.19).

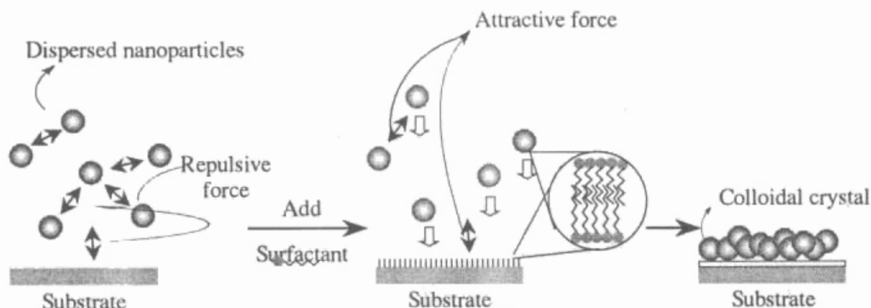


Hình 4.19. Sơ đồ cơ chế hình thành màng ceramic

Chúng ra cũng có thể chế tạo các vật liệu nano như polypyrol, zeolit TS-1, các siêu màng mỏng vàng (Au) và SiC được bằng cách dùng màng nhị phân và màng cao phân tử tự tập hợp như vậy làm môi trường phản ứng.

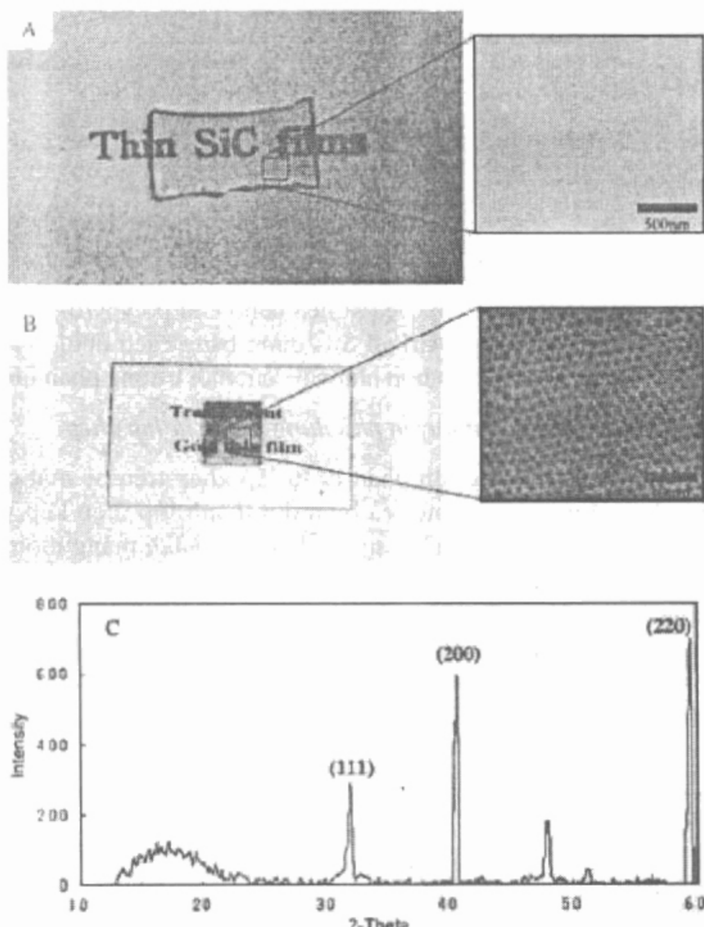
III.2. Tự lắp ghép của các hạt huyền phù dùng màng tự lắp ghép

Sau khi hình thành màng nhị phân tử tự lắp ghép trên bề mặt các hạt huyền phù dưới đơn vị micromet và biến đổi thành lớp điện kép, có thể gây ra lực hút giữa các hạt làm kết tụ các hạt keo thành màng mỏng. Lúc này màng nhị phân tử tự lắp ghép trên bề mặt các hạt keo có thể dùng lực hút tĩnh điện, sức căng mặt ngoài, lực Van der Waals, lực hút tập thể và lực mao quản… làm phát sinh lực hút giữa các hạt keo và các hạt tự động điều chỉnh, sắp xếp một cách có quy tắc các hạt có kích thước nm trên bề mặt tấm phẳng định kết tủa (sơ đồ hình 4.20).



Hình 4.20. Sơ đồ quá trình tự lắp ghép có điều chỉnh màng mỏng nano trên bề mặt

Các tinh thể keo được kết tụ một cách đơn giản với chi phí thấp như vậy có khả năng được sử dụng làm vật liệu quang học, xúc tác trong các công đoạn hóa học và công nghệ sinh học, chế tạo sensor và tinh thể photonic... Có thể dễ dàng tạo được màng mỏng zeolit TS- 1 có độ dày 103 nm, có độ tập trung cao không khuyết tật từ dung dịch phân tán nano zeolit TS-1 (100nm), dùng kĩ thuật như mô tả trong sơ đồ hình 4.20. Lúc này tính tinh thể của màng mỏng tạo được hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích XRD và các hạt nano zeolit TS-1.



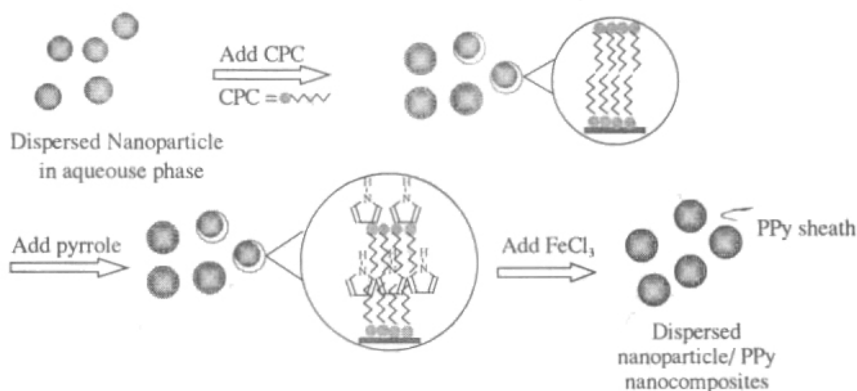
Hình 4.21. Ảnh các màng mỏng SiC (A) và Au (B) trong suốt trên miếng thủy tinh và các số liệu XRD của màng mỏng SiC

Sau khi phân tán các hạt nano SiC (30nm) và vàng (4~5 nm) vào dung dịch và kết tụ bằng kĩ thuật như sơ đồ hình 4.20, ta có thể thấy màng mỏng nano SiC và vàng kết tụ trong suốt. Kết quả phân tích XRD

của màng SiC cho thấy khác với các hạt nano có cường độ pic ở đỉnh (111) giảm đi đáng kể thì pic (200) mạnh hơn hẳn (hình 4.21C). Đồng thời có thể thấy màng mỏng Au phân tán đơn, do ảnh hưởng của màng nhị phân tử tự lắp ghép hình thành trên bề mặt gồm các hạt nano vàng được kết tụ theo một trật tự nhất định (hình 4.21B).

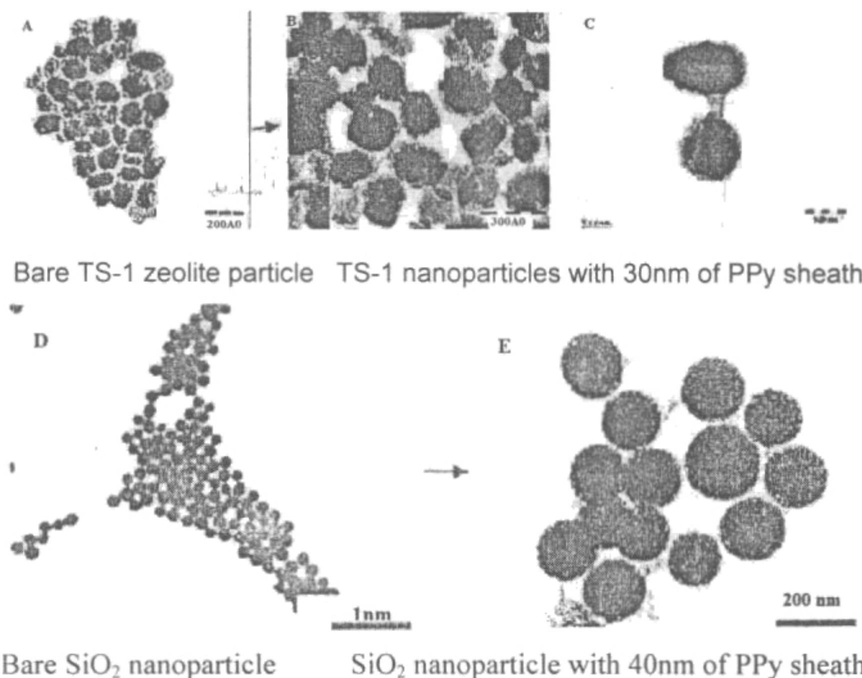
III.3. Chế tạo các hạt nano dạng nhân – vỏ (core-shell) dùng màng tự lắp ghép làm môi trường

Như đã đề cập, nếu màng nhị phân tử tự lắp ghép hòa tan đơn phân tử vào trong màng, do nồng độ cục bộ của phân tử hữu cơ trong màng đặc biệt lớn, có khả năng khơi mào phản ứng trùng hợp thì phản ứng trùng hợp trong màng nhị phân tử tự lắp ghép xảy ra nhanh hơn. Trong quá trình thực hiện phản ứng trùng hợp, việc chuyển vị của các đơn vị phân tử hữu cơ từ dung dịch vào màng xảy ra và nhờ đó có thể kết tụ trên bề mặt phiến màng cao phân tử có độ dày từ vài nm đến vài trăm nm. Lúc đó nếu sử dụng các đơn phân tử hữu cơ trùng hợp là pyrol và dùng phiến là các hạt nano thì có thể dễ dàng chế tạo ceramic dùng màng nhị phân tử tự lắp ghép hoặc các hạt nano dạng nhân – vỏ pyrol kim loại – cao phân tử (PPy) phân tán tốt. Hình 4.22 biểu diễn công đoạn chế tạo.

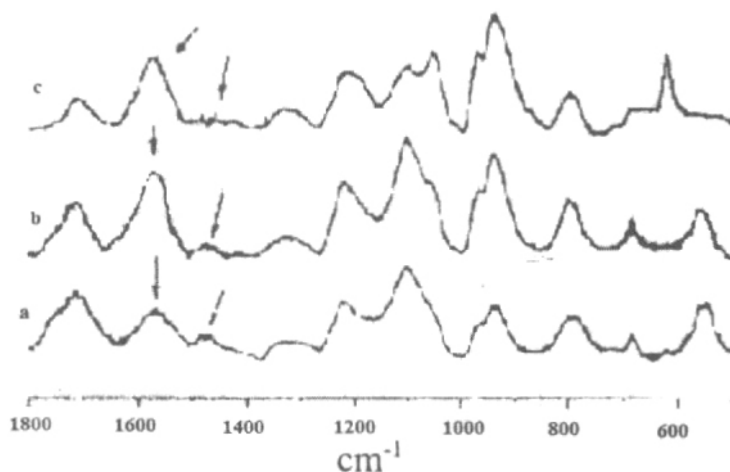


Hình 4.22. Sơ đồ công đoạn chế tạo hạt nano dạng nhân vỏ pyrol kim loại – cao phân tử

Những hạt nano dạng nhân – vỏ, theo công nghệ trên có thể ứng dụng để chế tạo nhiều loại vật liệu nano từ ceramic cho đến cao phân tử và kim loại. Hình 4.23 đã mô tả kết quả điều chế các hạt nano phân tán tốt dạng nhân – vỏ dùng zeolit TS-1, silica, hạt nano vàng làm nhân.



Hình 4.23. Ảnh TEM mô tả kết quả điều chế các hạt nano phân tán tốt dạng nhân – vỏ dùng zeolit TS-1, silica, hạt vàng làm nhân

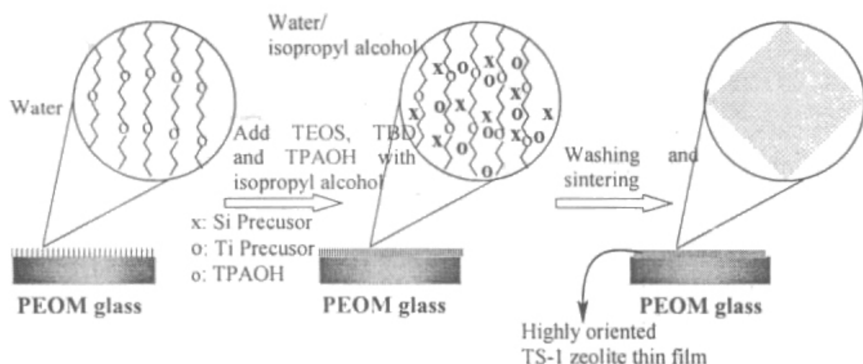


Hình 4.24. Phổ IR của các hạt nanocomposit: hệ PPy với nhị phân tử tự lắp ghép (a), hệ polypyrol không có nhị phân tử tự lắp ghép (b), polypyrol loại bằng ly tâm từ hệ có nhị phân tử tự lắp ghép (c)

Polypyrol (PPy) được chế tạo như sơ đồ hình 4.22 đã hình thành trong màng tự lắp ghép được sắp xếp có trật tự với độ dày 10~ 40nm. Vì PPy có độ trật tự đơn vị phân tử cao nên có độ dẫn điện cao gấp 10 – 100 lần so với PPy hình thành không có màng tự lắp ghép. Nếu xem xét kết quả phổ FTIR thì thấy ở các pic 1560 và 1480 cm^{-1}, trong trường hợp độ trật tự cao tỉ lệ của hai vạch này thấp, nó biểu thị một cách gián tiếp mức độ quy luật của PPy được chế tạo. (Hình 4-24).

III.4. Chế tạo màng mỏng nano zeolit có tính định hướng cao trong môi trường màng cao phân tử tự lắp ghép

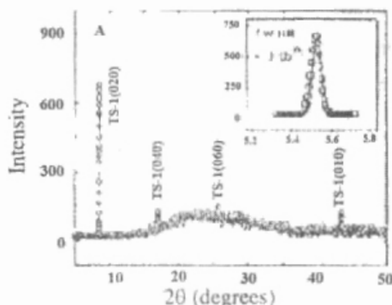
Nếu muốn dùng màng zeolit làm sensor và màng chức năng phản ứng một cách có hiệu quả thì phải chế tạo thành màng có độ dày nm và tính đẳng hướng cao, thuần nhất và không có khiếm khuyết. Song với các phương pháp CVD, MBE và phương pháp sol- gel hiện tại rất khó để có thể chế tạo được màng zeolit có tính đẳng hướng cao, không khuyết tật. Tuy nhiên nếu khống chế được năng lượng bề mặt của môi trường xung quanh để chất gốc zeolit sau khi được phân hóa chỉ phát triển về một hướng xác định thì có thể làm cho màng zeolit có tính đẳng hướng cao phát triển với bề dày nm.

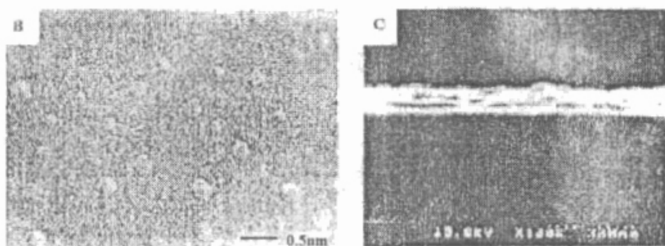


Hình 4.25. Sơ đồ chế tạo màng mỏng nano zeolit có tính định hướng cao trong môi trường màng cao phân tử tự lắp ghép

Phương pháp đơn giản khống chế năng lượng bề mặt của chất gốc zeolit sau khi nhân hóa là tạo ra môi trường dùng màng cao phân tử tự lắp ghép có tính năng đa dạng để zeolit có thể lớn lên theo một hướng nhất đinh. Thực tế có thể thấy màng ceramic sinh học trong tự nhiên phát triển theo hướng tự do tạo ra protein và màng mỏng thấp. Như vậy ta có thể hoàn toàn bắt chước công đoạn khoáng hóa sinh học của tự nhiên (natural biomineralization), sau khi tạo nhân bằng cách đưa chất gốc zeolit vào phía trong màng cao phân tử, sau đó có thể cho màng cao

phân tử tự lắp ghép trên tấm phẳng theo một hướng nhất định rồi để màng ceramic chỉ lớn lên theo một hướng trong lớp màng cao phân tử đã tự lắp ghép (sơ đồ hình 4.25)





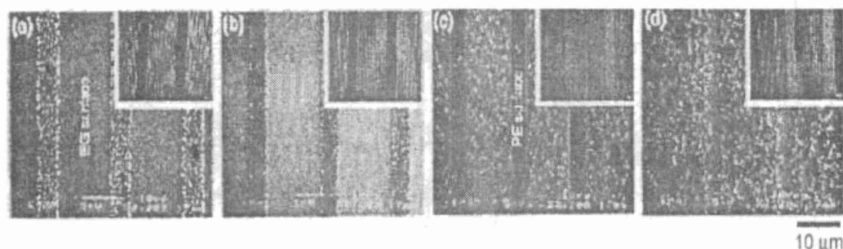
Hình 4.26: (a)- Nhiễu xạ tia X của zeolit TS-1, (b)-ảnh SEM bề mặt và (c)- mặt cắt

Như mô tả trong hình 4.26, ta có thể xác định cấu trúc màng bằng nhiễu xạ tia X. Quá trình chế tạo màng mỏng zeolit TS- 1 bằng cách tạo màng tự lắp ghép polyoxitetylen (PEO M_w 400) trên một tấm thủy tinh, màng chỉ phát triển theo trục C như một đơn tinh thể (hình 4.26a). Lúc này màng zeolit có độ dày 150 nm và hoàn toàn không có khuyết tật (hình 4.26b,c). Nhưng trong cùng một điều kiện trên tấm thủy tinh mà không dùng màng cao phân tử tự lắp ghép thì lại hình thành màng vô định hình.

III.5. Patterning vi cấu trúc với màng tự lắp ghép

Patterning vi cấu trúc dùng màng mỏng đơn phân tử tự lắp ghép là kỹ thuật sử dụng phương pháp in vi tiếp xúc (micro-contact printing), sau khi patterning màng đơn phân tử tự lắp ghép có đơn vị micro lên một

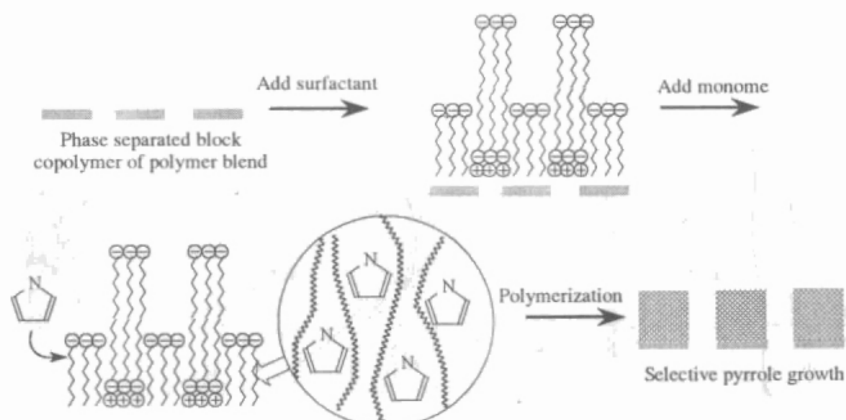
tấm phẳng. Tiếp theo các polyme, ceramic, protein và DNA... phát triển thành vi cấu trúc. Trong các phương pháp patterning hiện nay được sử nhiều nhất là phương pháp từ dưới lên (bottom-up).



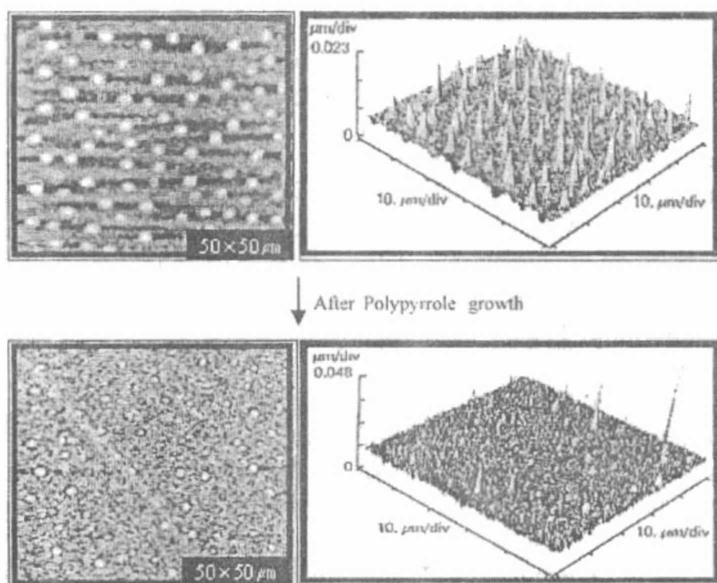
Hình 4.27. Ảnh SEM của tấm polystyrene latex có nồng độ khác nhau

Thí dụ tiêu biểu là sau khi patterning màng đơn phân tử tự tập hợp trên tấm phẳng bằng phương pháp in vi tiếp xúc, màng này chỉ hấp phụ các ion polyme vào màng đơn phân tử đã được patterning. Tiếp theo các hạt keo mang điện tích bề mặt trái dấu với các ion polyme trên, nhờ lực hút giữa các hạt keo, kết quả hình thành màng polyme hay ceramic theo mẫu dưỡng patterning (hình 4.27). Hơn nữa nếu kết hợp về mặt hóa học màng polyme tự lắp ghép với các protein hay DNA, ta có thể chế tạo sensor... Tuy nhiên, vì patterning dùng phương pháp vi tiếp xúc cần thiết phải có khuôn mẫu. Polydimetyl siloxan (PDMS) được ứng dụng làm siêu vi patterning. Theo đó trên thế giới có nhiều nghiên cứu đang triển khai nhằm phát triển kỹ thuật có thể có patterning bằng một phương pháp đơn giản và dễ dàng từ vi cấu trúc (μm) đến siêu vi cấu trúc (nm). Phần sau giới thiệu kỹ thuật cho phép patterning từ vi cấu trúc đến siêu vi cấu trúc sử dụng phân ly tướng của màng tự lắp ghép được nghiên cứu thời gian gần đây với màng hỗn hợp cao phân tử và vi phân ly tướng của chất đồng trùng hợp khối.

Nếu phủ lên tấm phẳng màng hỗn hợp polyme có những tính chất khác nhau, ta có thể thu được phân ly tướng. Lúc này bằng thao tác hóa học đơn giản, nếu bề mặt polyme tích các ion và khi cho thêm chất hoạt động bề mặt có các ion ngược dấu với các ion trên bề mặt một cách chọn lọc theo khu vực thì có thể hình thành màng nhị phân tử tự lắp ghép trên bề mặt màng polyme và màng đơn phân tử chất hoạt động bề mặt nhờ lực hút ưa nước ở mặt bên kia. Tiếp theo nếu sử dụng màng nhị phân tử và đơn phân tử của chất hoạt động bề mặt này làm môi trường thì ta có thể chế tạo polyme hay ceramic có điều khiển được cấu trúc ba chiều của nó từ vi cấu tạo đến cấu tạo nano một cách đơn giản.



Hình 4.28. Mô tả đơn giản kỹ thuật siêu vi patterning đối với polypyrol



Hình 4.29. Ảnh AFM 3D của hỗn hợp polyme

Thực tế đã có thể dùng kỹ thuật trên thực hiện vi patterning đến siêu vi patterning đối với polypyrol (Hình 4.29). Hình 4.28 mô tả đơn giản kỹ thuật này. Nếu so sánh hình 4.29a với hình 4.29b có thể thấy các vi cấu tạo hình kim (hình a) bị lấp một cách chọn lọc theo khu vực bởi polypyrol hình thành từ bề mặt phiến có cấu tạo không phải hình kim (hình b). Sử dụng nguyên lý như vậy, sau khi hình thành màng nhị phân

từ tự lắp ghép vào chỉ một phía của chất đồng trùng hợp khối đã phân ly tướng, kết quả sau khi tạo thành polypyrol như hình 4.29 là có thể thu được polypyrol được patterning nano với độ dày 10 nm.

Lúc này màng tự lắp ghép của chất hoạt động bề mặt ion âm được sử dụng đóng vai trò của một mặt lạ phân tử (mask) ngăn polypyrol bị nhân hóa. Thực tế đã có những báo cáo từ trước đây, là sau khi tự lắp ghép chất hoạt động bề mặt trên ion âm trên tấm có điện tích bề mặt ion dương nếu trùng hợp theo phương pháp ở sơ đồ hình 4.28 thì polypyrol không thể ngưng tụ trên bề mặt phiến được.

IV. Kết luận

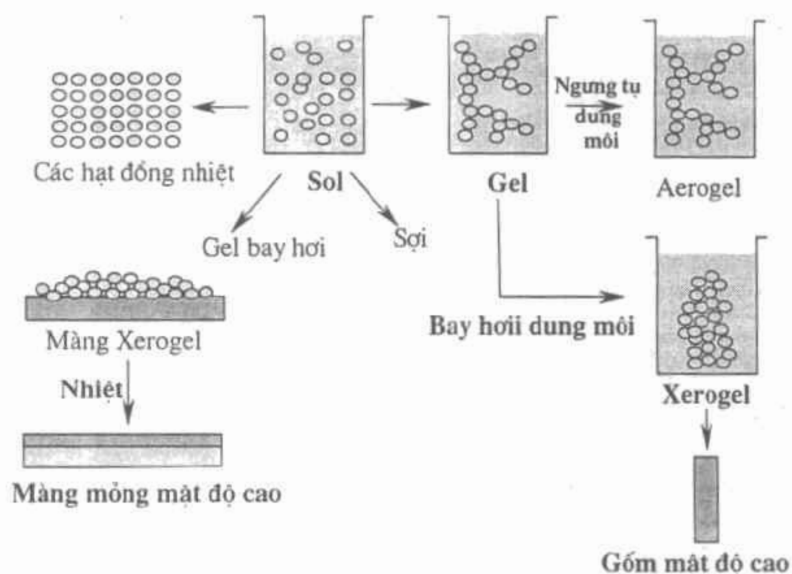
Việc chế tạo màng nano thông qua điều khiển cấu tạo nano ba chiều dùng màng tự lắp ghép xét trên quy mô toàn cầu hiện nay là một kỹ thuật phát triển. Kỹ thuật này có thể điều khiển tự do bề mặt, sự khác nhau trong truyền tải vật chất... Nên trong kỹ thuật chế tạo các vật liệu nano, hy vọng nó sẽ được nghiên cứu nhiều như là một kỹ thuật có nhiều tiềm năng ứng dụng thực tiễn trong tương lai.

Phần III

VẬT LIỆU NANO KIM LOẠI VÀ VẬT LIỆU LAI

Chương 1

VẬT LIỆU SOL- GEL NANO

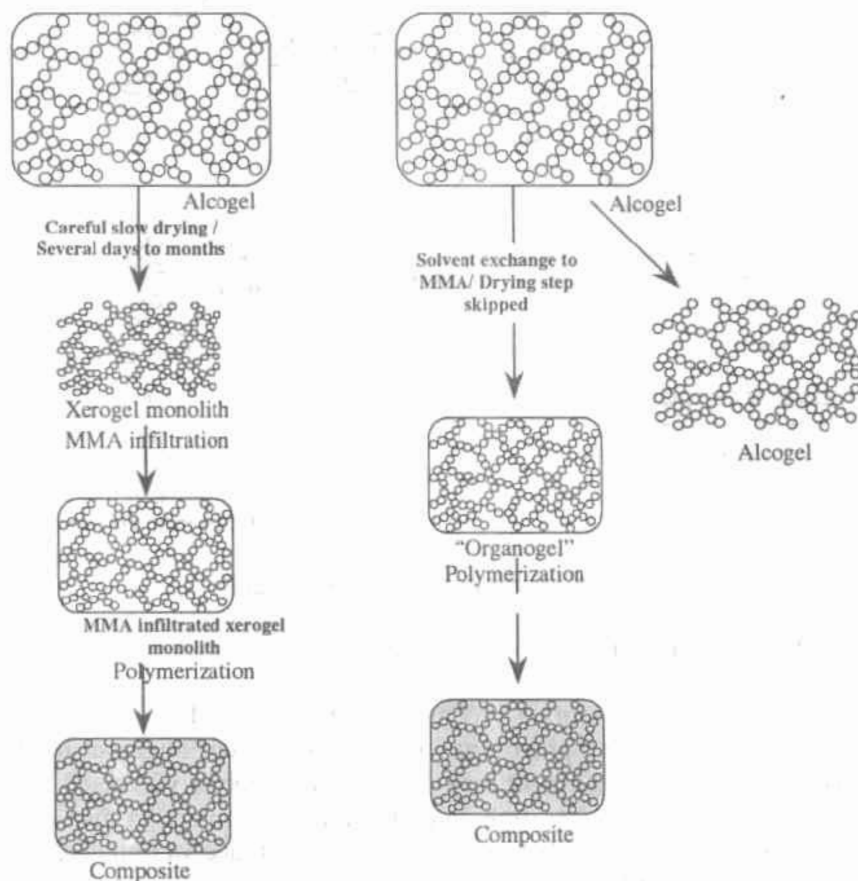


Hình1-1. Sơ đồ công nghệ Sol.Gel

I. Vật liệu lai hỗn tính hữu cơ- vô cơ nano

Vật liệu lai hỗn tính hữu cơ - vô cơ gọi là thể hỗn tính hữu cơ - vô cơ, bằng cách kết hợp thành phần hữu cơ (phân tử hữu cơ, oligomer hoặc polyme phân tử lượng phân tử thấp) với các thành phần vô cơ, có thể nhận vật liệu lai có độ cứng, tính ổn định và tính chất nhiệt và điện của chất vô cơ, các đặc tính công đoạn nhiệt độ thấp, tính dẻo và tính đàn hồi của chất cao phân tử hữu cơ. Nói chung có thể định nghĩa là vật liệu mà thành phần hữu cơ có chứa trong thành phần vô cơ tạo nên cấu trúc 3 chiều do tướng phân ly ở quy mô nanomet hay supermicro. Thành phần

hữu cơ được đưa vào không chỉ làm thay đổi đáng kể tính chất cơ khí của vật liệu vô cơ mà còn có thể dễ dàng làm thành dạng màng mỏng hay sợi. Ngoài ra, do phân ly tướng ở quy mô nano nên có khả năng và cũng có thể điều chỉnh được tỷ lệ lỗ khí để có vật liệu không màu, trong suốt, đồng nhất một cách tùy ý, mở ra khả năng chế tạo vật chất có tính chất quang điện mới. Đặc biệt, như chất ORMCER (ORganically Modified CERamic: silicate biến tính hữu cơ) hoặc CERAMER (CERAmic polymer: polymer gốm) là silicate biến tính bằng hợp chất hữu cơ giải quyết được nhược điểm của màng silicate, có thể tạo thành màng dày ở nhiệt độ thấp (~120° C) như ở hình 1.2 mà không tạo thành vết, nên đang được ứng dụng rộng rãi. Vật liệu lai hỗn tính tùy theo mức độ kết hợp giữa hai thành phần có thể phân thành hai loại với các phương pháp chế tạo như sau.



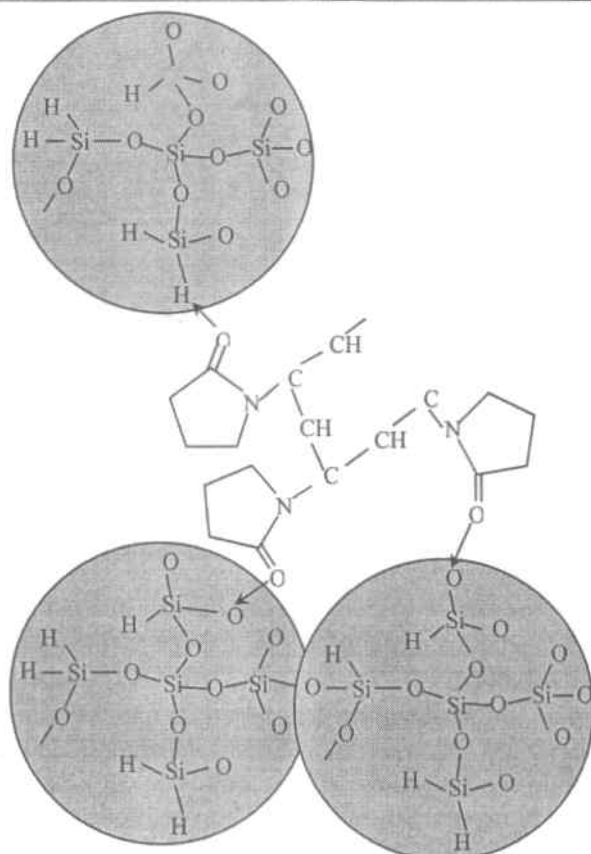
Hình1. 2. Công nghệ chế tạo vật liệu lai nano lai MMA/ silicat

I.1 Vật liệu lai hỗn tính sử dụng lực liên kết vật lý

Vật liệu loại này được chế tạo sử dụng phân ly tướng của thành phần hữu cơ - vô cơ nhờ lực hút vật lý như lực liên kết hydro hay lực hút Van-de-Waals và tùy theo hình thái có thể chia thành vật liệu lai hỗn tính có cấu tạo không quy tắc và có quy tắc.

Vật liệu lai hỗn tính có cấu tạo không quy tắc có thể chế tạo bằng phương pháp sau đây:

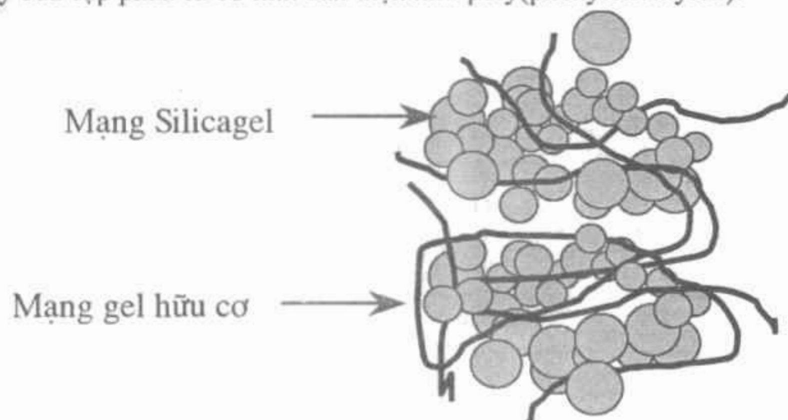
- Phương pháp thủy phân alcoxide trong chất cao phân tử hữu cơ và trùng ngưng.
- Phương pháp hỗn hợp alcoxide và hợp chất hữu cơ trong dung môi.
- Phương pháp kết tủa gel hợp chất oxit xốp trong mạch hợp chất hữu cơ.



Hình 1. 3. Vật liệu lai hỗn tính cao phân tử hữu cơ / vô cơ (Polyvinylpirolidol)/ Silicate

Phương pháp thứ nhất là tạo ra một thể hỗn tính gồm có cao phân tử hữu cơ bên trong matrix vô cơ nhờ lực hút giữa gốc hydroxyl của sol-gel vô cơ và các nhóm amid hoặc carbonyl tồn tại bên trong cao phân tử, và ngược lại cũng có khả năng tạo được thể lai hỗn tính các hạt vô cơ bên trong gel cao phân tử hữu cơ (hình 1. 3).

Phương pháp thứ hai như ở hình 1.4 tạo ra vật liệu lai hỗn tính có cấu tạo mạng không gian 3 chiều đan chéo lẫn nhau bằng cách gel hóa đồng thời hợp chất hữu cơ và hợp chất vô cơ. Phương pháp này nói chung trong trường hợp trùng hợp xảy ra trong dung môi chung là nước và alcohol, vì tướng hữu cơ kết tủa tốt nên cần phải lựa chọn chất có đơn vị hữu cơ phù hợp và biến đổi Silicon alcoxide bằng đơn vị hữu cơ đã lựa chọn. Thí dụ, nhờ đồng trùng ngưng giữa TEOS và PDMS (polydimethylsiloxan) có silanol gắn ở cuối chuỗi, có thể tạo được cấu trúc gel có cấu tạo đông tụ lẫn của polypyrol (PPy), PANi (polyanilin) hay của cặp phân tử có tính dẫn điện như poly(phenylenvinylen).

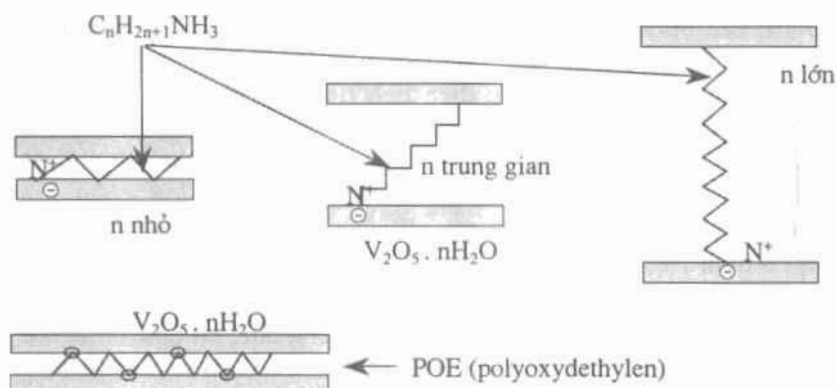


Hình1. 4. Silicat đông tụ lẫn polyme

(Vật liệu lai hỗn tính có cấu trúc mạng của gel hữu cơ)

Phương pháp thứ ba là phương pháp tạo gel trong trường hợp không có dung môi chung, đầu tiên tạo ra gel vô cơ có các lỗ xốp đồng đều, sau khi làm kết tủa lẫn bằng chất hữu cơ, có thể chế tạo được vật liệu hỗn tính PMMA – Silicate, cũng có thể chế tạo được vật liệu lai hỗn tính MMA- silicat- phenylen tiêu biểu như ORMOCER hoặc CERAMER.

Mặt khác, khi sử dụng vật liệu vô cơ có cấu tạo trật tự (Đất sét, oxit kim loại dạng lớp, các halogenua, hoặc calcocanide) đưa hợp chất hữu cơ vào ken trong các lớp, có thể chế tạo được các vật liệu lai hỗn tính có cấu tạo trật tự. Thí dụ như ở hình 1.5 khi hợp chất hữu cơ được đưa vào ken giữa các lớp của oxit vanadi (V_2O_5) tùy theo độ dài của của hợp chất hữu cơ có thể điều chỉnh hướng song song hoặc vuông góc với các lớp.

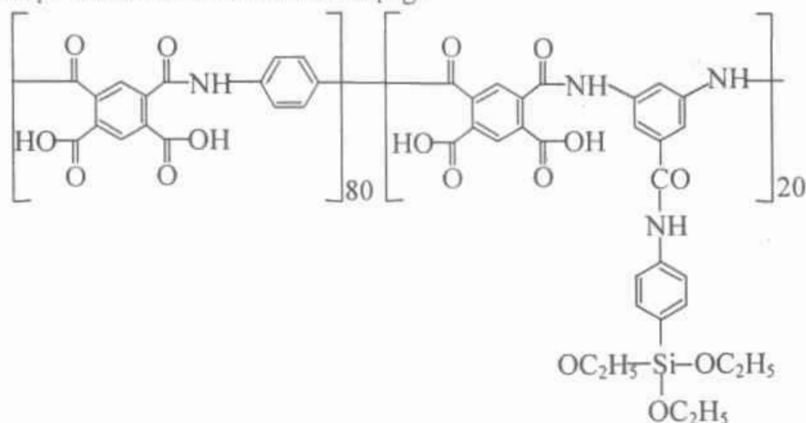


Hình1.5: Sơ đồ đưa chất hữu cơ vào ken giữa các lớp oxit vanadi

Một nghiên cứu khác cho thấy, do Vanadi có ái lực oxy hóa- khử nên có thể thực hiện trùng hợp oxy hóa hợp chất hữu cơ, nếu ta sử dụng trùng hựp conducting polyme, thì độ dẫn điện của vật liệu lai tăng lên hơn 10.000 lần và người ta hy vọng rằng conducting polyme được đưa vào không chỉ là dân dẫy phân tử mà còn có thể sử dụng làm vật liệu âm cực của pin thứ cấp.

I.2 Vật liệu lai hỗn tính sử dụng lực liên kết hóa học

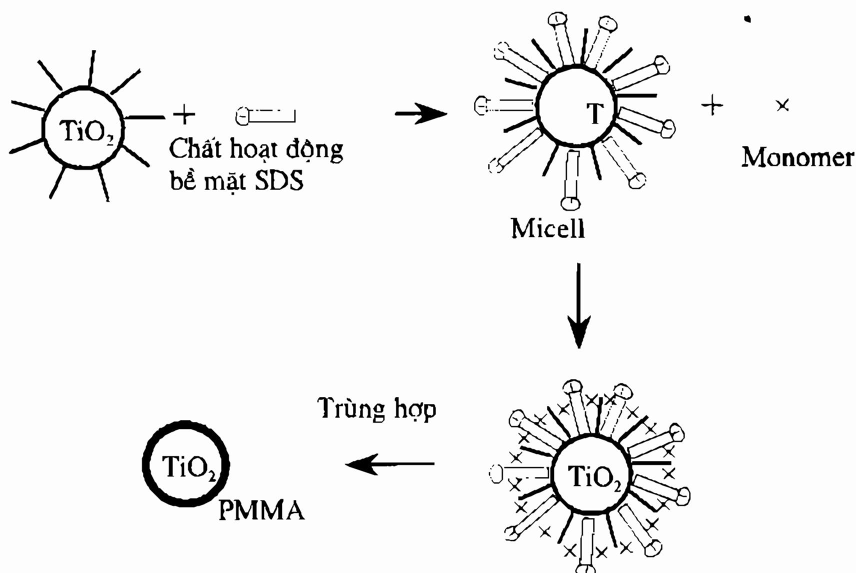
Để có được liên kết hóa học mạnh giữa các thành phần hữu cơ - vô cơ, có thể gắn gốc hoạt tính vào chất đơn phân hữu cỡ lớn hay nhóm cơ kim, hoặc sử dụng chất đơn phân hữu cơ - vô cơ có gốc hoạt tính để tạo vật liệu lai hỗn tính có cấu trúc mạng.



Hình1. 6. Đơn phân hữu cơ lớp ghép gốc chức năng được sử dụng trong vật liệu hỗn tính PI-Silicat

Thí dụ, các polyimide nói chung do phân ly tướng giữa các thành phần hữu cơ- vô cơ ở mức micro dễ xảy ra. Nên để có được lý tính cơ học mong muốn việc khống chế diện tích tiếp xúc giữa hai tướng rất quan trọng. Thí dụ, bằng cách phản ứng từ trước $Ti(OEt)_4$ hay $Si(OEt)_4$ ở vị trí carboxyl của polyacitamit khi phân ly tướng có thể khống chế độ lớn của hạt Silicate ở mức nanomet. Nếu phản ứng đơn phân lớn polyimide đa chức năng hóa bằng gốc ethoxycillin với TEOS trong dung dịch như ở hình 1-6, có thể tạo được chất lai hỗn tính có tới khoảng 70% silicate.

Trường hợp của cluster cơ kim có độ lớn tương đối , nó ổn định hơn ở môi trường thủy phân. Còn trường hợp có ligand hữu cơ trên bề mặt thì càng ổn định. Như trong hình 1. 7, do các hạt TiO_2 biến tính bằng MMA có thể phân tán một cách ổn định trong dung dịch tạo micelle, nên nhờ trùng hợp nhũ tương có thể thu được vật liệu lai hỗn tính dạng core-shell.



Hình1. 7. Vật liệu lai hỗn tính dạng Core-shell

II. Hạt Nano mao quan

II.1. Hạt nano mao quan là gì ?

II.1.1. Định nghĩa hạt nano mao quản

Người ta gọi vật chất xốp có nhiều lỗ với độ lớn cỡ nanomet là vật chất nano mao quan. Trong mấy năm qua do khả năng tiếp nhận (host) và tính hấp phụ cao của các hạt nano mao quan, nên nó được ứng dụng

để chế tạo các chất xúc tác có tính chọn lọc, là vật liệu hấp phụ trong sắc ký khí, là vật liệu nguồn chế tạo vật liệu nanocomposit hữu cơ / vô cơ. Cho nên có nhiều nghiên cứu về hạt nano mao quan đã được tiến hành. Nếu theo định nghĩa của Hiệp hội Hóa học quốc tế (IUPAC) thì tùy theo đường kính của lỗ mao quản (d) được phân loại thành microporous với đường kính dưới 2 nm, mesoporous với 2- 50 nm và macroporous với đường kính trên 50nm, những vật liệu nanoporous với đường kính lỗ xốp trong khoảng 1 nm đến 100 nm bao gồm tất cả microporous, mesoporous trong đó vật liệu mesoporous là vật liệu điển hình.

Phân loại theo IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry):

Cỡ hạt	Đường kính (d)
Microporous	< 2 nm
Mesoporous	2nm < d < 50 nm
Macroporous	d > 50 nm
Nanoporous	1 nm < d < 100 nm

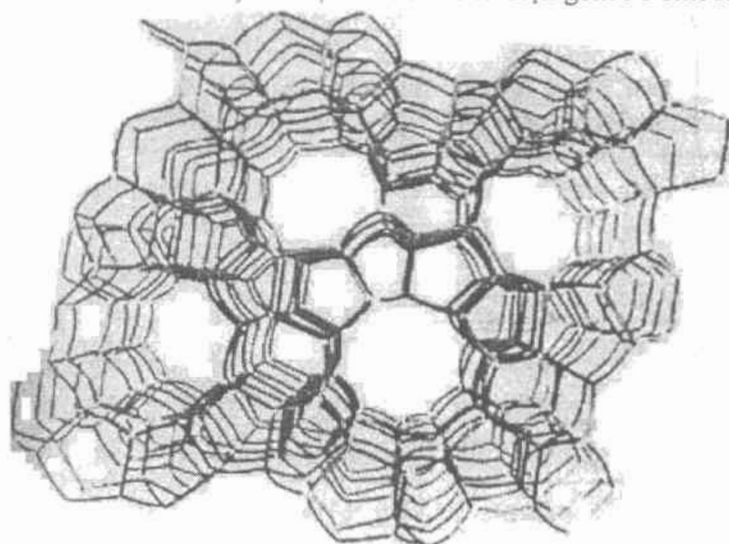
II.1.2. Zeolite

Cho đến nay vật liệu microporous điển hình được dùng nhiều và biết đến rộng rãi nhất là zeolite. Zeolite được sử dụng thành công làm xúc tác tinh chế dầu, trong hóa dầu và tổng hợp hữu cơ.

Zeolite là từ kết hợp gốc từ Hy lạp "Zein" và "Lithos" có nghĩa là "đá sôi" do nếu gia nhiệt bằng bình cổ cong cho sôi nó sẽ nở ra và to lên cho nên mang tên đó.

Năm 1756 nhà khoáng vật học Thụy điển là F A F Cronstedt đã phát hiện đầu tiên và gọi gộp như vậy với tất cả các khoáng chất tạo bởi chất ngậm nước Alumiliumsilicat của kim loại kiềm và kiềm thổ. Trong số những hóa thạch núi lửa tính kiềm như đá basan, bao gồm có chừng 40 loại. Ở Zeolite tinh thể thì liên kết giữa các nguyên tử lỏng lẻo nhưng ở nhiệt độ cao thì các phân tử nước chứa bên trong thoát ra ngoài nhưng khung xương vẫn tồn tại và thể hiện đặc tính hấp thụ các vật chất vi hạt khác. Zeolite nhờ có tính chất đó mà được dùng làm chất xúc tác hay hấp phụ và đặc biệt, chính nó được dùng làm sàng phân tử là loại vật liệu microporous với kích thước lỗ xốp 0,3 ~ 0,8 nm để tách các chất vi hạt có độ lớn khác nhau ở quy mô phân tử. Hiện tại, khoáng chất tự nhiên đang được sử dụng nhiều, nhưng để ứng dụng trong công nghệ kỹ thuật cao, do có nhiều ưu việt, cho nên có trên 150 loại zeolite tổng hợp đã được phát triển và đang được sử dụng với tên gọi là zeolite A, zeolite X, Zeolite Y, Zeolite L, ZSM-5 tùy vào tỷ lệ cấu thành của Nhôm silicate nhóm I và thành phần kim loại của nhóm IIA của bảng tuần hoàn.

Ví dụ, sàng phần tử Silica có cấu trúc tương tự với zeolite tự nhiên và còn gọi là Silicalite, nó mang một cấu tạo khung giống như hình 1.8 bao gồm các lỗ khí ở mức 0,52 ~ 0,57 nm ở thể tứ diện gồm 96 oxit silic.



Hình1. 8. Cấu tạo khung xương sàng phân tử Silica

Zeolite là vật liệu microporous dạng kết tinh khác với vật liệu mesoporous, cho nên bề mặt thì rộng và năng lực hấp phụ lớn, có thể điều chỉnh được tính hấp phụ và tính ưa nước, ngoài ra ta có thể đưa gốc hoạt tính vào trong cấu trúc cho nên được sử dụng rộng rãi làm xúc tác, hay sàng phân tử, chất hấp phụ.Tuy nhiên ở trường hợp của zeolite, độ lớn của lỗ xốp quá nhỏ và việc làm cho đường kính lỗ lớn hơn là rất khó cho nên người ta tổng hợp ra các zeolite mới có lỗ xốp lớn hơn có cấu tạo tương tự. Nhiều loại hình zeolite đã được tìm ra như trong bảng1. 1 đã sắp xếp các chủng loại dạng zeolite chủ yếu theo năm tháng tìm ra nó. ở đây thay cho nước, người ta đã sử dụng nhiều dạng hợp chất làm chất tạo hình (templating).

Bảng1. 1. Zeolite và Zeotype điển hình mà kích thước lỗ lớn

Năm tìm ra	Vật liệu	Phương pháp tổng hợp	Tạo thành khung vô cơ
1950	Caco Zeolite	Khoáng chất tự nhiên	Al, Fe, P, Si
1982	$AlPO_4$	n- Dipropylamin	Al , P
1988	VPI - 5	Tetra Bultylamonium n- Dipropylamin	Al, P
1991	Clobelite	Quininclidinium template	Ga, P
1992	JDF - 20	Triethylamin template	Al, P
1996	UTD - 1	Phức chất Coban	Si, Al

Vật liệu sử dụng làm chất tạo hình sẽ bị cháy khi thực hiện phân hủy nhiệt ở nhiệt độ cao để lại lỗ khí và chất vô cơ làm khung với nhiều thành phần. Song nhiều loại zeolite trong bảng 1.1 còn có nhiều vấn đề phải nghiên cứu giải quyết nên việc phát triển hạt nanoporous hình thái mới là cần thiết. Lấy ví dụ: trường hợp Caco Xenit là một loại zeolite tự nhiên có tính ổn định nhiệt thấp và Crobelite là một zeolite tổng hợp thì có hình thái không quy tắc và ngay cả UTD-1 lả một zeolite mới, nhưng khi áp dụng trên thực tế cũng dễ bị phá hủy. Đặc biệt, độ lớn của lỗ khí quá nhỏ là điểm yếu nhất của zeolite đã thúc đẩy nhiều nhà khoa học nghiên cứu nhằm chế tạo hạt nanoporous có lỗ xốp to và có cấu tạo giống như zeolite .

II.1.2. Hình thành cấu tạo nanomao quản theo mô hình hóa có điều khiển

Tạo hình hóa (templating) nếu tra từ điển thì có nghĩa là công cụ tạo hình hay là chất tạo khuôn mẫu. Ở đây thuật ngữ tạo hình hóa được sử dụng với ý nghĩa làm ra hình dáng hay khuôn mẫu để có được một cấu tạo mong muốn nào đó. Về phương pháp tạo hình hóa có thể nói đó là dùng kỹ thuật tạo hình, trước tiên tạo các lỗ có kích thước rất nhỏ cỡ nanomet trong bột sản phẩm và gọi bột được tạo ra như vậy mang lỗ xốp có cấu tạo rất trật tự đó là bột có cấu trúc nanoporous.

Hiện tại trong các ngành công nghiệp hàng không vũ trụ, công nghiệp ô tô, công nghiệp điện tử tin học, các vật liệu cao phân tử, kim loại hay vật liệu vô cơ đang được sử dụng là chính và khi có yêu cầu tính năng cao thì vật liệu composit đang được ứng dụng từng phần. Tuy vậy để trở thành vật liệu mới, đáp ứng khả năng có tính đặc trưng hay sản phẩm có hình dạng phức tạp, thì những vật liệu đó nếu không nanomet hóa độ dài đặc trưng của vật liệu composit thì không thể nhận được. Đặc biệt, để ứng dụng vào công nghệ hóa tinh vi, công nghệ sinh học và công nghệ điện tử tin học thì độ lớn của bản thân vật liệu phải nhỏ cỡ phân tử nếu không cái gọi là linh kiện phân tử và ngành công nghiệp linh kiện, điện tử học phân tử trong mơ mới có thể trở thành hiện thực. Lấy ví dụ, trong nhiều công nghệ nano thì vật liệu lai hỗn tính hữu - vô cơ được chế tạo theo phương pháp Sol- Gel, nếu điều chỉnh được độ lớn của bột vô cơ là tướng phân tán xuống dưới mức nanomet thì nó trở nên trong suốt về mặt quang học, vì vậy có khả năng áp dụng làm nhiều loại vật liệu quang học và phạm vi ứng dụng này rất rộng. Tuy thế, chỉ đơn thuần dựa vào phương pháp Sol- Gel như kỹ thuật hiện nay thì sẽ không thể ứng dụng rộng rãi được ở những nơi có yêu cầu tính năng đặc biệt. Gần đây người ta xốp hóa cấu trúc bên trong của bột vô cơ, rồi điều chỉnh kích thước của nó ở mức nanomet ta có thể chế tạo được bột vô cơ có cấu tạo lỗ xốp kích thước nanomet. Các ngành công nghệ hóa học tinh vi các ngành

công nghiệp tin học điện tử, ngành công nghiệp hàng không vũ trụ cũng như công nghệ sinh học, công nghệ sensor sử dụng vật liệu này được dự đoán có thể sẽ có sự phát triển tính cách mạng.

Để tạo ra vật liệu composit có cấu trúc nano có điều khiển như vậy, người ta phải sử dụng chất tạo khuôn mẫu. Nó là chất hoạt động bề mặt tạo ra cấu tạo nano sau khi bị phân hủy nhiệt ở nhiệt độ cao. Để hình thành cấu tạo nano đa dạng và có quy tắc nhằm làm ra được vật liệu có chức năng mong muốn bất kỳ thì cần có kỹ thuật phân tích tác dụng tương hỗ chất hoạt động bề mặt với chất đồng trùng hợp khối và chất vô cơ đã được điều chinh đặc tính bề mặt...

Trong lĩnh vực phát triển vật liệu mới chức năng tiên tiến thì công nghệ nano đóng vai trò cực kỳ quan trọng. Trong đó công nghệ chế tạo hạt nano có điều khiển thực hiện bằng kỹ thuật mô hình hóa và kỹ thuật đồng trùng hợp khối có điều khiển chính là công nghệ chủ chốt cho sự phát triển công nghệ nano. Tuy có rất nhiều loại là kỹ thuật chủ chốt tương ứng trong chế tạo vật liệu nanocomposit tính năng cao nhưng nói chung có thể xem các kỹ thuật cơ bản chính như : kỹ thuật chế tạo vật liệu lai hữu - vô cơ mức độ phân tử, kỹ thuật tổng hợp các hạt lai hữu – vô cơ, kỹ thuật chế tạo chất vô cơ nanoporous dùng tạo hình và kỹ thuật đánh giá đặc tính của vật liệu nanocomposit được chế tạo Trong đó kỹ thuật tổng hợp chất vô cơ nanoporous dùng chất tạo hình hóa có thể xem là kỹ thuật mới hiện đại xuất hiện gần đây nhất trong số các kỹ thuật điều khiển cấu trúc nano của chất vô cơ. Trên thế giới việc nghiên cứu cơ bản đối với vật liệu phức hợp lai hỗn tính hữu- vô cơ đã ở giai đoạn hoàn thiện và những nghiên cứu ứng dụng để dùng nó làm vật liệu quang học, y học, vật liệu cảm biến, vật liệu tin học đang rất sôi động .

II.2. Quá trình nghiên cứu hạt nano mao quan

Vào những năm 1990, ông Yanagisawa và các cộng sự của mình đã sử dụng chất hoạt động bề mặt làm tạo hình để lần đầu tổng hợp vật chất mesoporous có kích cỡ lỗ xốp vào khoảng 1,8 ~ 3,2 nm. Sau đó ông S. Beck của hãng Mobil và đồng nghiệp vào năm 1992 đã dùng tinh thể lỏng làm chất tạo hình đã tổng hợp ra chất mesoporous có cấu tạo lục giác được gọi là MCM- 41 và công bố tổng hợp được chất chất mesoporous có cấu tạo lập phượng gọi là MCM- 50 và chất mesoporous Ramela được gọi là MCM - 48. Công trình nghiên cứu này được đăng trên tạp chí Nature, tạp chí khoa học nổi tiếng nhất trong lĩnh vực khoa học kỹ thuật là kết quả nghiên cứu đáng ngạc nhiên đã tạo ra nguồn sinh khi mới trong không chỉ các nghiên cứu về Zeolite hiện tại mà còn trong nghiên cứu các hạt nanoporous theo khái niệm mới có cấu trúc khung xương vô cơ chứa lỗ xốp bên trong. Nhìn chung MCM - 41 có độ lớn lỗ

khí đạt 1,5 ~ 10 nm và là một vật liệu mesoporous có cấu tạo lập phương đồng nhất với bề mặt riêng là 700m^2/g. Hình 1.9 cho ta thấy rõ một cấu tạo dạng mesoporous đẹp đẽ mà các lỗ khí hình cầu sắp xếp rất có trật tự qua bức ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của vật liệu MCM-41. Những nghiên cứu trên của họ đã thu hút chú ý của nhiều nhà nghiên cứu trên thế giới, song trong số đó nhóm giáo sư Stucky của phân hiệu trường đại học Santababana bang Califocnia Mỹ đã công bố những kết quả nghiên cứu xuất sắc.



Hình 1.9. Ảnh chụp TEM của mesoporous MCM – 41

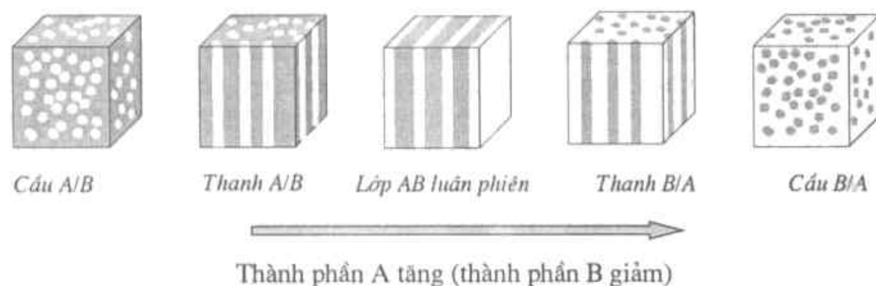
Nhóm của Giáo sư Stucky đã chỉnh lý thành 4 phương pháp tổng hợp vật liệu composit chất vô cơ / chất hoạt động bề mặt mang tính chu kỳ trong nghiên cứu của họ. Thứ nhất như là phương pháp tổng hợp MCM-41 hay MCM-48 trong điều kiện kiềm tính bằng Silicate xốp có tính chu kỳ, có phương pháp trùng ngưng các phân tử chất vô cơ ion âm và chất hoạt động bề mặt Ion dương. Thứ 2 là phương pháp tổng hợp chất có cấu trúc chu kỳ như cấu trúc phi Silica hình ống nhờ trùng ngưng chất vô cơ ion dương và chất hoạt động bề mặt ion âm. Thứ 3 và thứ 4 là tiến hành phản ứng trùng hợp chất vô cơ và chất hoạt động bề mặt mang ion cùng cực tính trong sự có mặt của mỗi ion có cực tính trái dấu (bảng 1.2). Sau này ông Phina Bayer có đưa ra phương pháp thứ 5, phương pháp này dùng tạo hình trung tính tạo ra sàng phân tử mesoporous có cấu trúc khung xương dày và các lỗ xốp được sắp xếp tốt.

Bảng1. 2. Phản ứng tổng hợp vật liệu nanoporous

STT	Chất HĐBM	Chủng loại dung dịch vô cơ	Ion môi giới	Chất tạo ra đầu tiên	Tổng
1	S^+	I^-		S^+I^-	MCM - 48
2	S^-	I^+		S^-I^+	
3	S^+	I^-	$X^- = F^-$ Cl^-, Br^-	$S^+X^-I^-$	
4	S^-	I^+	$M^+ = Na^+$, K^+	$S^-M^+I^+$	Kẽm oxit
5	S^0	I^0		S^0I^0	HMS
6	S	I^+	X^+X^- $X = F^-$, Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{-2}, PO_4^{-3}	$(S^0H^+)(X^-I^+)$	SBA - 15, SBA - 16

Với việc dùng chất hoạt động bề mặt phi ion như polyetylen oxit người ta đã tổng hợp ra sàng phân tử mesoporous vừa mang cấu trúc rãnh bậc 1 không đồng nhất vừa có đường kính lỗ mao quan đồng đều.

Vào năm 1998 nhóm của Stucky đã sử dụng chất đồng trùng hợp khối 3 đơn phân và đồng dung môi phân tử hữu cơ làm chất trương trong điều kiện tính axít mạnh, đã tổng hợp thành công mesoporous silica cấu tạo lập phương được sắp xếp tốt có độ lớn lỗ xốp đồng đều với cỡ trên 30nm và họ đã đề xuất phương pháp thứ 6 để tạo vật liệu mesoporous đó. Chất đồng trùng hợp di Block dạng AB hay chất đồng trùng hợp tree Block dạng ABA là hình thái thể đồng trùng hợp mà cao phân tử đơn AAAA hay BBBB tạo ra Block theo quy tắc mà độ dài Block ở mức chừng 1000nm song theo đặc trưng Block có tính quy tắc, cụ thể là tùy theo sự hình thành của 2 cao phân tử đơn hoặc 3 cao phân tử đơn tạo ra Block sẽ có nhiều hình thái và do tính tự tổ hợp giữa các Block với nhau lớn nên có thể áp dụng một cách hữu ích trong việc tạo ra hạt mesoporous. Hình 1.10 thể hiện tổ chức phân ly tướng macro tiêu biểu của chất đồng trùng hợp khối dạng AB. Như thấy trong hình này tùy theo thành phần của chất đồng trùng hợp khối có các hình thái đa dạng.



Hình1. 1.10. Tổ chức phân ly tướng macro tiêu biểu của chất đồng trùng hợp khối

Từ xa xưa do yêu cầu tăng hoạt tính chất xúc tác cho nên đã có nhiều nghiên cứu được tiến hành đối với vật liệu khung của chất nanoporous. Ở đây có phương pháp dùng khung Silica thay cho khung kim loại vốn có và có phương pháp sử dụng hóa chất Silicate mesoporous như kiểu nhóm chất M41S làm khung.Sàng phân tử chất mesoporous M41S thể hiện ở bảng 1.3.

Bảng 1.3. Thành phần của chất mesoporous M41S

Cấu tạo	Thành phần
MCM - 41 (Hình lục giác) Hexagonal	Si M = Ni, Cr, Fe, Co, Ti, Al, Al - P M = V M = Mn W FE Pb, Sb V V, P Ti Zr Al
MCM - 48 (Cấu tạo lập phương) Cubic	Si Si, Al Si, Ti Sb Si, Mn Si, V
MCM - 50 (Lamellar)	Si Si, Ti Al, W, Sb, Fe, Pb, Zn – P, Mg, Mn Co, Ni, Zn, Ga, Ni, SnS Si, Mn

Nghiên cứu đó không chỉ đã loại bỏ hạn chế về đường kính lỗ xốp mà Zeolite đã có trước đây mà còn đề xuất nhiều ý tưởng và ứng dụng mới. Ví dụ, việc áp dụng khái niệm tự tổ hợp giữa chất hữu cơ và chất vô cơ, việc sử dụng chất hữu cơ tương tự cacbon trong chất vô cơ làm vật liệu khung và có phương pháp vật liệu nanocomposit lai hữu cơ/ vô cơ làm vật liệu nền (host) của nanoporous...

Nếu ta tóm lược nội dung những nghiên cứu về lĩnh vực này cho đến nay thì sẽ thấy:

Bằng cách sử dụng chất đồng trùng hợp khối môi trường lưỡng tính và Emusion làm chất tạo hình để làm cho kích thước lỗ xốp có phạm vi lớn ngay cả trong meso đã thay thế cho chất hoạt tính bề mặt phân tử lượng thấp.

Để làm giảm bớt điều kiện tổng hợp, người ta sử dụng xúc tác ngưng kết khuôn và chất đầu, không liên quan giá trị pH dung dịch cao hay thấp.

Nhiều phương pháp tổng hợp vật liệu nano mao quan mới đang được nghiên cứu.

Các chất tạo khung xương và cấu tạo khung xương mới đang được phát hiện, một cơ cấu hình thành mới và những phương pháp thí nghiệm mới và đặc sắc quyết định cấu trúc và kích thước mao quan cũng đang được đề xuất.

Tuy đã có nhiều kết quả nghiên cứu về chất nanoporous hay mesporous đã được công bố nhưng do đang trong giai đoạn ban đầu nên vẫn còn nhiều điểm chưa được chính xác. Ví dụ cần phải giải thích tại sao ở nồng độ môi trường lưỡng tính thấp thì tinh thể lỏng không hình thành được và micell trong dung dịch lại không mang hình thái có quy tắc như là cấu tạo khối lục giác. Hơn nữa, khuôn trong trường hợp MCM 41 là cái gì? làm sao phân biệt những chất như HMS, KIT hoặc MSM không được sắp xếp tốt với những chất dạng FSM, MAM hay SBA được sắp xếp tốt,vẫn còn chưa được rõ. Tuy nhiên, những nghiên cứu của lĩnh vực này chắc chắn sẽ trở thành điểm mấu chốt của lĩnh vực vật liệu thông minh và mở ra chương mới của những ứng dụng đầy tiềm năng.

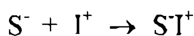
II.3. Phương pháp tổng hợp chất nano mao quan.

Có sáu phương pháp tổng tổng hợp vật liệunano mao quan sử dụng chất tạo khuôn (templating) là chất hoạt động bề mặt.

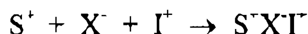
Năm 1994 có bốn phương pháp được tìm ra bao gồm:



$$S^+ + I^- \rightarrow S^+I^-$$



$$S^- + I^+ \rightarrow S^-I^+$$



$$S^+ + X^- + I^+ \rightarrow S^+X^-I^+$$



$$S^- + X^+ + I^- \rightarrow S^-X^+I^-$$

ở đây S: chất hoạt động bề mặt

I : ion halogen (Cl^-, Br^-)

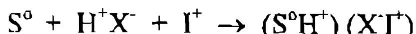
X: ion kim loại (Na^+, K^+)

Năm 1995: Phát minh thứ 5:



$S^o + I^o \rightarrow S^oI^o$ (kích thước mao quan d = 4.0 nm)

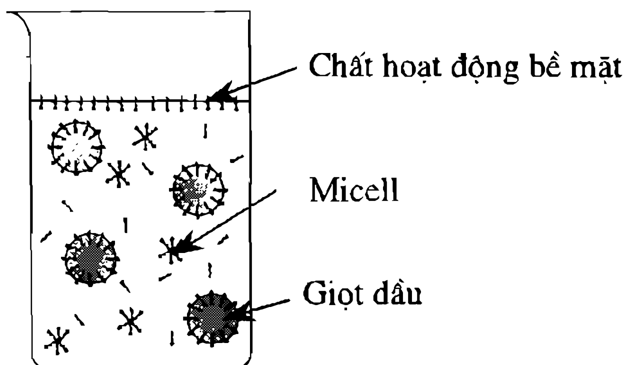
Năm 1998: Phát minh thứ 6:



$$S^{o} + H^{+}X^{-} + I^{+} \rightarrow (S^{o}H^{+})(X^{-}I^{+})$$

Kích thước nano mao quản d = 10 ~ 30 nm bằng việc sử dụng chất polyoxyalkylen block copolymer templating trong môi trường axit.

Trong tổng hợp nanoporous những khuôn đa dạng như giọt Emulsion, Latex và chất hoạt tính bề mặt môi trường axit đang được sử dụng. Chất hoạt tính bề mặt như xà phòng chẳng hạn do đồng thời mang gốc ưa nước và kỵ nước trong cấu tạo phân tử và do có tính tự tổ hợp sắp xếp gốc ưa nước về phía nước nhờ ái lực với nước, gốc kỵ nước thì tập hợp về phía dầu nhờ ái lực với dầu, cho nên nó đã tạo ra cấu trúc micelle hình tròn như trong hình 1.11.



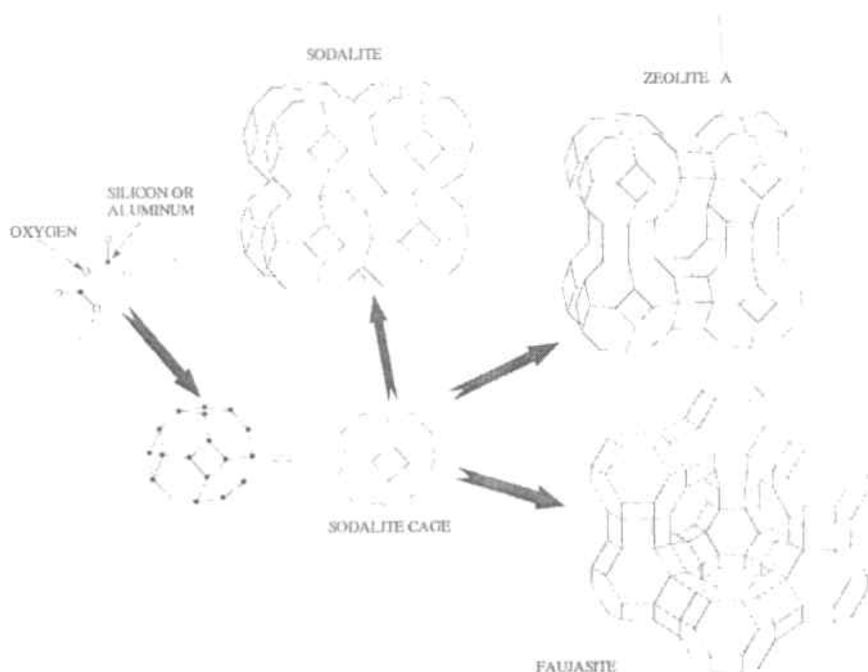
Hình1. 1.11. Tập hợp của chất hoạt động bề mặt trong hệ nước/ dầu (Để dễ hiểu người ta đã vẽ quá độ lớn của chất hoạt động bề mặt so với giọt dầu và cả micell cũng vậy).

Tính năng tẩy rửa của chất hoạt tính bề mặt, tức là khả năng tẩy rửa tách chọn lọc vết dầu làm sạch quần áo, là một thí dụ của việc ứng dụng đã biết rõ của cấu trúc micell như vậy.

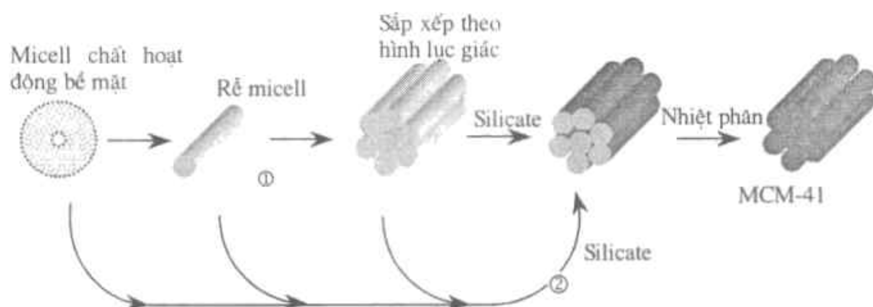
Trường hợp macro emulsion thì những giọt emulsion có cùng độ lớn sẽ thu được nhờ công đoạn phân loại lặp lại và chất vô cơ kết hợp với những giọt này tạo thành chất mới và người ta làm kết tủa cái đó thông qua công đoạn Sol-Gel.

Do lực biến dạng lớn của giọt dầu cho nên gel vô cơ này có thể bị co lại rất nhiều nhưng không bị rạn nứt hay vỡ nát khi làm muồi hay sấy. Nếu dùng latex làm khuôn thì tạo được chất mesoporous có kích thước lỗ xốp lớn và chất mesoporous mà sự phân bố độ lớn của lỗ xốp thể hiện thành 2 tầng. Lý do để gọi là tạo hình hóa là do tạo lỗ xốp trong khi các micell của chất hoạt động bề mặt được dùng, sau thao tác phân hủy nhiệt ở nhiệt độ cao vẫn còn nguyên trong cấu trúc khung xương chất vô cơ được sử dụng. Hình1.12 là hình vẽ thể hiện khái quát quá trình hình thành cấu tạo mesoporous nhờ micell là một trong số cơ cấu hình thành

cấu trúc mesoporous đã được công bố cho tới nay. Nó cho thấy cấu trúc khung chất vô cơ được hình thành xung quanh micell của chất hoạt động bề mặt và sau phân hủy nhiệt hình dạng đó vẫn được giữ nguyên.



Hình 1.12. Biểu đồ cấu trúc dạng khung của zeolite



Hình 1.13. Quá trình hình thành cấu trúc hạt Mesoporous

Ở đây cấu trúc lỗ xốp bên trong của các của hạt nanoporous cuối cùng sẽ mang dạng khối trụ hay nếu dùng từ chuyên môn thì là mang cấu tạo lamellar, như hình 1.13.

Đại đa số nghiên cứu trong lĩnh vực này là sử dụng chất hoạt tính bề mặt trong môi trường axit làm khuôn tạo ra chất mesoporous. Thông thường chất hoạt động bề mặt dạng tinh thể lỏng hay cấu tạo micelle dễ dàng tập hợp lại trong dung dịch tạo thành cấu trúc hình cầu, cấu trúc hình khối trụ và cấu trúc hình lục giác. Chất đầu vô cơ ngưng tụ nhờ công đoạn Sol - Gel là do chất hữu cơ và chất vô cơ liên kết với nhau nhờ lực hút tương tác Van der Waals. Bằng cách bỏ qua công đoạn chiết tách hóa học và xử lý nhiệt đối với vật liệu composit ta có thể nhận được vật liệu xốp có độ sắp xếp đồng đều.

Trong chương trình này chúng tôi sẽ giải thích một cách tỷ mỉ về tổng hợp chất nanoporous được tạo ra trong sự có mặt của hợp chất trong môi trường axit với vai trò là khuôn.

II.3.1. Sử dụng chất hoạt động bề mặt ion dương làm khuôn

Trong tổng hợp vật liệu nanoporous có sử dụng chất hoạt động bề mặt ion dương có hai phương pháp.

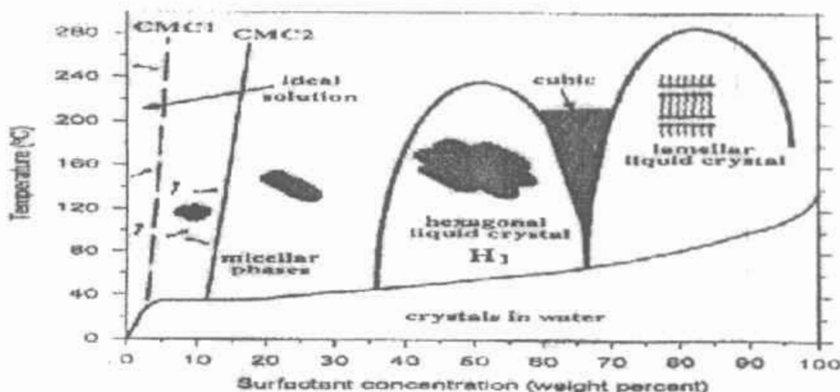
Thứ nhất là phương pháp tổng hợp trực tiếp như : $S^+ + I^- \rightarrow S^+I^-$

Phương pháp thứ hai là tổng hợp như: $S^+ + X^- + I^+ \rightarrow S^+X^-I^+$ bằng cách sử dụng chất mang. Ở đây S^+ là chất hoạt động bề mặt ion dương, I^+ là ion dương tướng vô cơ, I^- là ion âm tướng vô cơ và X là ion chất mang.

Khi tổng hợp chất nanoporous thì chất hoạt động bề mặt ion dương được dùng chủ yếu là amonium halogenid bậc 4 ($C_nH_{2n+1}N^+X^-$). Chất hoạt động bề mặt này có mang nhóm ưa nước và block kỵ nước. Trong dung dịch tùy nồng độ khác nhau của chất hoạt động bề mặt mà mang nhiều hình thái và độ lớn khác nhau được ngưng tụ. Ví dụ: trong dung dịch nước hexadecyltrimetylamonium bromid (C_{16}TMABr) ở nồng độ 20% trọng lượng có cấu tạo micell nhưng khi nồng độ là 50% thì nó có cấu trúc hình lục giác. Điều này thể hiện trong hình 1.14.

Theo như lý thuyết chung về cấu tạo micell thì hình dáng của micell được quyết định bởi tính ưa nước và kỵ nước của chất hoạt động bề mặt. Biến số thể hiện hiệu quả làm đầy của một số chất hoạt động bề mặt thể hiện bằng phương trình $g = V/a_0[L]$.

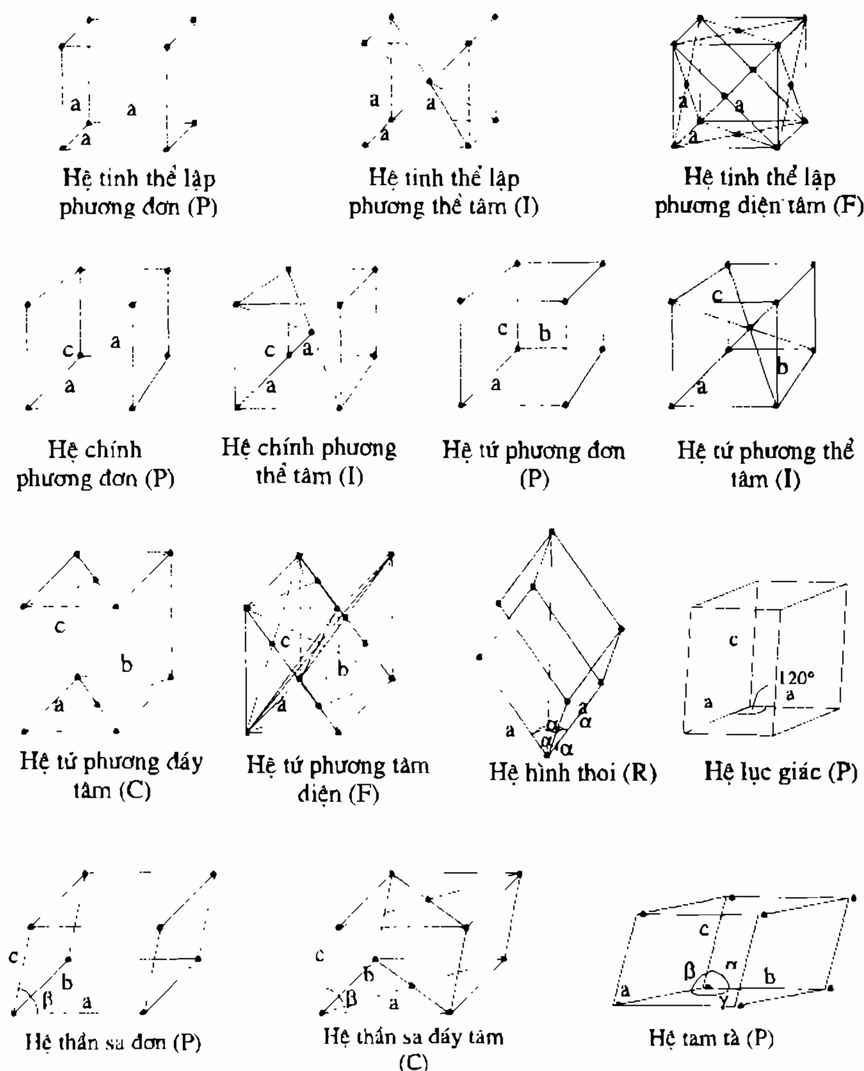
Ở đây V là tổng thể tích chuỗi chất hoạt động bề mặt và là tổng các phân tử hữu cơ dung môi chung giữa các chuỗi đó; a_0 thể hiện hiệu quả của vùng Head Group trên bề mặt Micell và L thể hiện độ dài tới hạn của Block tính kỵ nước. Biến số g giải thích cho dự đoán cấu tạo và chuyển vị tướng của tướng meso.



Hình 1.14. Nhiều loại cấu trúc micell theo nồng độ của hexadecyltrimetylamonium bromid ($C_{16}TMABr$)

Cụ thể là khi g = 1/3 sẽ cho ta tướng meso của cấu tạo lập phương (cubic) và khi g = 1/2 cho cấu tạo lục giác, khi trong khoảng 1/2 ~ 1/3 là cấu tạo lập phương và khi bằng 1 thì có cấu tạo Lamellar. Stucky và nhóm của mình đã sủ dụng chất hoạt động bề mặt amonium bậc 4 có các nhóm thân nước với chiều dài đa dạng và các nhóm kỵ nước và hỗn hợp chất hoạt động bề mặt để tổng hợp ra những chất như MCM - 41 (Cấu tạo hình lục giác thứ cấp p6m) , MAM - 48 (Cấu tạo lập phương: cubic Ia3d) , MCM - 50 (Cấu tạo Lamellar) SBA -1 (Cấu tạo lập phương cubic Pm3d), SBA - 2 (cấu tạo lục giác hexagonal 2 P63/m.mc) và chất SBA - 3 (cấu tạo lục giác hexagonal P6m). Biến số làm đầy g của chúng được biết đã chứng minh một cách có hiệu quả việc quyết định cấu tạo và sự chuyển tướng khi tổng hợp vật liệu mesoporous . Hình 1.15 thể hiện dạng hình học của cấu tạo kết tinh điển hình được định nghĩa theo kết tinh học.

Kích thước và hình dạng lỗ xốp của chất mesoporrous chịu nhiều ảnh hưởng tùy theo điều kiện tổng hợp và hậu xử lý. Nói chung trong vật liệu mesoporous như loại MCM - 41, theo sự gia tăng độ dài của chuỗi bề mặt, đường kính lỗ xốp và lượng hấp thụ của chất trương nở sẽ tăng lên và sự phân bố kích thước lỗ xốp sẽ rộng ra, nếu tăng nhiệt độ tổng hợp từ 313°K lên 363°K thì phân bố kích thước lỗ xốp sẽ hẹp lại còn nếu lại tăng nhiệt độ từ 363°K lên 423°K thì ta thấy sự phân bố lại rộng ra. Do đó để tổng hợp vật liệu nanoporous đa dạng ta phải chọn thực hiện ở nhiệt độ thích hợp.



Hình 1.15. Hệ tinh thể tiêu biểu

Không chỉ ở dung dịch nước mà cả với dung môi cực tính thì chất hoạt động bề mặt cũng dễ hình thành micell hoặc tinh thể lỏng. Ví dụ hexadecyltrimetylamonium bromide (C_{16}TMABr hay CTAB) sẽ hình thành tinh thể lỏng trong hỗn hợp formamide, ethylenglycol, glycerol và nước với cồn. Với lý do đó, việc nghiên cứu hiệu quả dung môi chung để hình thành cấu tạo dạng nano rất có giá trị, trong đó metanol mang những điểm đặc biệt như sau:

Cho silica nhanh chóng hòa tan trong dung dịch và hình thành dung dịch chất đầu đồng nhất.

Tùy vào nồng độ và chủng loại silica và chất hoạt tính bề mặt, có thể đạt được hiệu suất cao.

Trong dung dịch sự hình thành micell của chất hoạt động bề mặt luôn luôn có khả năng. Ông Fontell đã phát hiện sự hình thành cấu tạo lục phương trong hệ CTAB/methanol...

So với dung dịch nước thuần túy mức độ sắp xếp của nanoporous tăng lên. Endeson tuy đã sử dụng chất hoạt động bề mặt và micell hóa của CTAB theo các nồng độ của metanol để nghiên cứu một cách có hệ thống ảnh hưởng tới sự hình thành của silica tạo khuôn mẫu, nhưng đã cho biết rằng theo sự gia tăng nồng độ metanol, phạm vi của lỗ xốp được sắp xếp tốt bên trong Silica nanoporous giảm đi. Khi nồng độ của metanol là 0 ~ 60% trọng lượng thì nanoporous được sắp xếp tốt và khi nồng độ là 60 ~ 90% trọng lượng thì nanoporous bất quy tắc được hình thành. Khi nồng độ là 90% thì thu được gel vô định hình. Trong trường hợp của dung môi chung khác thì nhìn chung chất dung môi cực tính làm giảm lượng CTAB đã được tập hợp và mức độ sắp xếp của silica đã được tập hợp cũng bị xấu đi.

Đã có nhiều báo cáo nghiên cứu về việc sử dụng chất hoạt động bề mặt hỗn hợp với nhiều chủng loại. Tiêu biểu là hỗn hợp các chất hoạt động bề mặt ion dương - ion dương , hoạt động bề mặt ion dương - phi ion, hoạt động bề mặt ion dương - ion âm như bảng 1.4. Khi sử dụng chất hoạt động bề mặt hỗn hợp thì thường có nghi vấn là chất được tạo ra có hình thành các lỗ xốp đồng nhất hay không hay liệu có hình thành các lỗ xốp 2 chủng loại hay không.

Bảng1. 4. Nano mao quan sử dụng chất hoạt động bề mặt là chất tạo khuôn

	Vật liệu nanoporous	Ví dụ chất HĐBM hỗn hợp
Ion dương - ion dương	MCM - 41	$C_{22}TMACl/C_{16}TMABr$
Ion dương - ion âm	MCM - 48 Lamellar – Titanium Oxide	$CTMACl/C_nH_{2n+1}COONa$ $C_{16}TMA/C_{12}PO$
Ion dương - ion âm	Mesoporous silica spheres	$C_{16}TMABr/C_{16}EO_{10}$

Thực tế khi sử dụng chất hoạt động bề mặt dạng ion dương - ion dương như thể $C_{22}TMCACl$ / $C_{16}TMTABr$ thì chất nanoporous được tạo ra có một đỉnh sắc nhọn trong phân bố kích thước lỗ xốp BJH (Barett-Joyner- Halenda) và theo tỷ lệ $C_{12}TMAC$/ $C_{16}TMABr$ giảm đi thì kích thước của các lỗ xốp này cũng giảm, các vật liệu MCM - 41 tạo ra từ hỗn

hợp của chất $C_{22}TMACl/C_{16}TMABr$ được sắp xếp tốt và tùy vào sự thay đổi tỷ lệ đó mà người ta có thể điều chỉnh độ lớn của lỗ xốp.

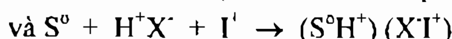
Đã có nhiều nghiên cứu đưa ra việc kích thích (doping) MCM - 41 bằng kim loại. Các chất được doping đó chủ yếu được dùng làm xúc tác và đại bộ phận chất được doping đã sử dụng chất hoạt động bề mặt ion dương trong môi trường kiềm, nhưng một số trường hợp thì lại dùng để tổng hợp chất hoạt động bề mặt ion dương trong môi trường axit. Cũng có thể sử dụng một lượng nhỏ kim loại khoảng 1 ~ 2 mol% đính vào khung xương MCM - 41 để dùng làm xúc tác.

II.3.2. Sử dụng chất hoạt động bề mặt phi ion làm khuôn

Cơ chế ;



$S^o + I^o \rightarrow S^oI^o$ (kích thước lỗ xốp d = 4.0 nm)



và $S^o + H^+X^- + I^- \rightarrow (S^oH^+)(X^-I^+)$

Vào năm 1995 tác giả Pinavaia lần đầu tiên sử dụng quá trình tạo khuôn mẫu dạng trung tính (S^0I^0) đã chế tạo được chất mesoporous. Người ta cũng đã chế tạo được vật liệu mesoporous được sắp xếp có khung dầy hơn so với phương pháp khác dựa vào phương pháp khuôn mẫu S^oI^o dùng amin trung tính. Theo phương pháp tổng hợp này, người ta sử dụng phương pháp chiết xuất dung môi đơn giản có thể tạo ra chất mesoporous từ các sản phẩm hình thành. Sau đó những nhà nghiên cứu này đã dùng chất hoạt động bề mặt phi ion polyethylen oxide làm khuôn để làm ra vật liệu mesoporous từ silica, aluminium, titanium, zinconium. Khác với HMS mang lỗ xốp được sắp xếp tốt như cấu trúc lập phương thì loại vật liệu xốp này mang cấu trúc của các đường thông bậc 1 bất quy tắc có phân bố độ lớn lỗ xốp 2 ~ 5,8 nm. Nhóm của Stucky đã nêu phương pháp mới dùng $S^o + HX + I^+$ $R(S^oH^o)(X^-I^+)$. Cụ thể là đưa vào ion chất mang vào giữa chất hoạt động bề mặt trung tính và ion tướng vô cơ để tạo ra liên kết hyđro. Vật liệu mesoporous làm theo cách này được phát hiện rất nhạy cảm và có nhiều cấu trúc mới (bảng 1.5, 1.6).

Bảng 1.5. Phản ứng tổng hợp dùng chất hoạt động bề mặt phi ion làm khuôn

	Chất mesoporous	***Chất HĐBM***	***Điều kiện phản ứng***
S^oI^o (N^oI^o)	Silica mesoporous Hexagonal mesoporrous silica (HMS) MSU - 1 Silica MSU - 2 Silica MSU - 3 Silica	Dodexyl amin Tetraethyl amin $C_n(EO)_m$ $C_nPh(EO)_m$ $(PEO)_{13}(PPO)_{30}(PEO)_{13}$	Môi trường trung tính pH < 6
S^oH^+ (X^-I^+)	SBA - 11, 14, SBA - 15 , 16	$C_n(EO)_m$ $(PEO)_n(PPO)_m(PEO)_n$	pH << 1

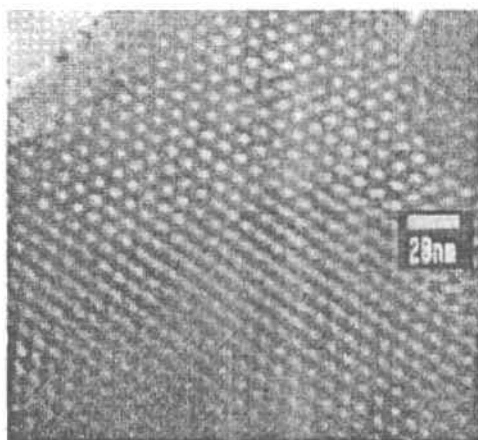
Bảng1. 6. Quá trình tổng hợp S^oH^+ (X^-I^+) và tướng meso được tạo ra

Chất HĐBM	Điều kiện phản ứng	Meso phase	d [A°]
$C_{16}EO_2$	RT	Lamellar	64.3
$C_{12}EO_4$	RT	Cubic	45.3
$C_{12}EO_4$	RT	Lamellar	45.7
$C_{12}EO_4$	60°C	L3	52.4
$C_{16}EO_{10}$	RT	Cubic	56.6
$C_{16}EO_{10}$	100°C	Hexagonal	64.1
$C_{16}EO_{10}$	RT	Cubic	63.7
$C_{18}EO_{10}$	RT	$P6_3$ /mmc	63.5
$C_{18}EO_{10}$	100°C	Hexagonal	77.4
$C_{18}H_{35}EO_{10}$	RT	$P6_3$ /mmc	49.1
$C_{12}EO_{23}$	RT	Cubic	54.8
$EO_5PO_{70}EO_5$	30°C , 20 h	Lamellar	116
$EO_5PO_{70}EO_5$	30°C , 20 h	Hexagonal	118
$EO_{106}PO_{70}$	30°C , 20 h	Cubic	124
EO_{106}	30°C , 20 h	Cubic	118
$EO_{100}PO_{39}$	30°C , 20 h	Hexagonal	104
EO_{100}	30°C , 20 h	Hexagonal	105
$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	80°C , 24 h		
$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	30°C , 20 h	Hexagonal	103
	80°C , 48 h		
$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	30°C , 20 h	Hexagonal	108
	90°C , 24 h		
$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	30°C , 20 h	Hexagonal	105
	100°C , 24 h		
$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	30°C , 20 h	Hexagonal	97.5
	30°C , 20 h	Hexagonal	77.6
$EO_{17}PO_{85}EO_{17}$	30°C , 20 h	Hexagonal	92.6
$EO_{20}PO_{30}EO_{20}$	30°C , 20 h	Hexagonal	80.6
$EO_{26}PO_{38}EO_{26}$	30°C , 20 h	Hexagonal	74.5
$EO_{13}PO_{70}EO_{13}$	30°C , 20 h	Cubic	91.6
$PO_{19}EO_{33}PO_{19}$			
$EO_{80}PO_{30}EO_{80}$			

Silica mesoporous được tạo ra trong môi trường axít mạnh ở nhiệt độ thường. Nếu xem kết quả đo đạc thì có thể hiểu được chất hoạt động bề mặt có liên kết ethylene oxide (EO) ngắn hình thành meso silica dạng Lamellar. Trong trường hợp của PEO - PPO - PEO thì tùy theo tỷ lệ EO/propylenoxide mà có thể hạn chế sự hình thành dạng meso của silica, song ở tỷ lệ thấp thì hình thành silica cấu tạo meso dạng Lamellar và trái lại, ở tỷ lệ cao sẽ có xu hướng tạo thành silica có cấu tạo lập phương. Độ

lớn lỗ xốp tối đa của silica mesoporous (SBA - 15) trong sự có mặt của chất trương nở là 32nm. Bằng phương pháp này, có thể tổng hợp được vật liệu mesoporous có đường kính lỗ lớn nhưng chỉ có thể thực hiện trong dung dịch có tính axit mạnh. Đây là nhược điểm của phương pháp này.

Nhược điểm đó có thể giải quyết được nếu sử dụng chất đồng trùng hợp Di- block Poly(Ethylen Glycol)- b - Poly (Propylen Glycol) có phân tử lượng là 12.000 trong sự có mặt của metanol và tổng hợp ở điều kiện trung tính. Quá trình tổng hợp này diễn ra như sau: Đầu tiên cho một lượng chất đồng trùng hợp khối khô PEO - PPO - PEO vào nước cất rồi khuấy từ từ ở nhiệt độ $30^0C \sim 40^0C$ trong 6 giờ rồi bỏ tetraethyl orthosilicate (TEOS) vào dung dịch chất tạo một cách từ từ, sau đó tiếp tục khuấy ở điều kiện như vậy trong 2 ngày. Tiếp theo dùng phễu lọc 0,01μm để lọc rồi sấy khô ở nhiệt độ thường và phân hủy nhiệt ở 500^0C. Trong hình 1.16 và 1.17 cho thấy hình ảnh TEM và kết quả của đường cong hấp thụ BET của vật liệu này. ảnh TEM cho thấy lỗ xốp hình lục giác có độ lớn nhất định được sắp xếp đều theo tuần tự hàng.

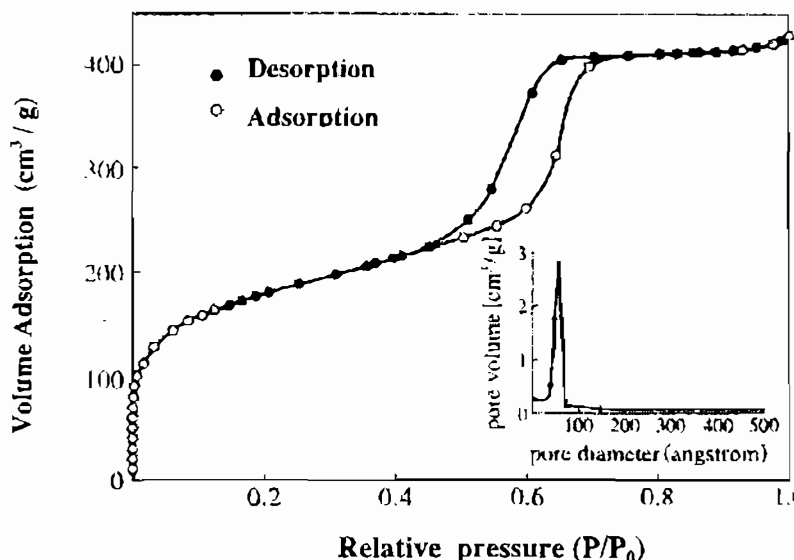


Hình 1.16. Ảnh TEM của vật liệu mesoporous được tổng hợp dùng chất đồng trùng hợp khối khô PEO - PPO – PEO làm chất tạo khuôn.

Kết quả đường cong hấp phụ BET cho thấy một cấu tạo mesoporous điển hình hấp phụ/ giải hấp và cho thấy phân bố độ lớn lỗ xốp xuất hiện hẹp ở mức 10 A°.

Gần đây các nhà nghiên cứu tập trung sự quan tâm vào tổng hợp vật liệu xốp có tính chu kỳ sử dụng xúc tác hệ flo (F) và đang mở rộng phạm vi giá trị pH mà ở dung dịch, khuôn hình có thể có được. Nhưng ở hệ flo, nếu pH vượt quá mức 2,7 thì tính quy tắc giảm đi và chất bất quy tắc được tạo thành. Các oxit kim loại xốp đa dạng bao gồm các chất như là

TiO_2, ZnO_2, Al_2O_3, Nb_2O_5, WO_3, Ta_2O_5, HFO_2, SnO_2 các oxide hỗn hợp như là $SiAlO_{3.5}$, $SiTiO_4$, $ZrTiO_4$, Al_2TiO_5 và ZrW_2O_3 có thể tổng hợp được nhờ sử dụng chất đồng trùng hợp khối khô như PEO - PPO - PEO làm chất dẫn xuất tạo hình.



Hình 1.17. Đồ thị BET của vật liệu mesoporous được tổng hợp dùng chất đồng trùng hợp khối khô PEO - PPO – PEO làm khuôn.

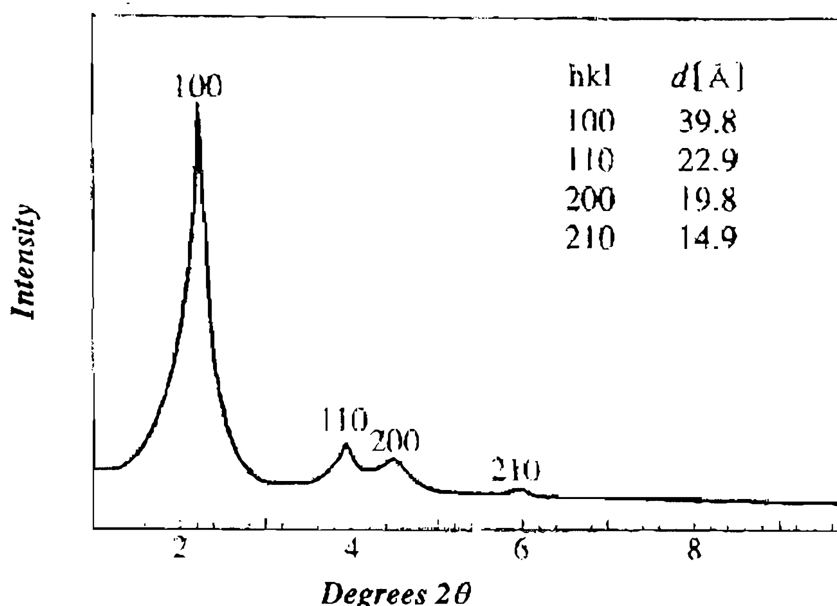
Trong việc tạo ra vật liệu nanoporous mới thì việc nghiên cứu các chất đồng trùng hợp ở môi trường axit làm chất tạo khuôn chiếm một phần quan trọng. Tác giả Antoniet sử dụng chất Poly [butadien-block-ethylen oxide (PB - PEO)] là chất đồng trùng hợp ở môi trường axit làm chất tạo khuôn chế tạo ra silica nanoporous. Trong dung dịch nước, tướng meso của chất đồng trùng hợp theo sự biến đổi nồng độ chất đồng trùng hợp trong môi trường axit sẽ chuyển vị từ cấu trúc hình ống (cyclinders) thành cấu trúc Lamellar và cấu trúc Vesicle.

II.4. Phương phap phân tích cấu trúc của vật liệu nano mao quản

Để phân tích cấu trúc của vật liệu nanoporous tổng hợp được, chủ yếu người ta dùng máy xác định bề mặt riêng (BET), máy tán xạ tia X góc nhỏ (SAXS) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Đầu tiên người ta sử dụng máy đo bề mặt riêng để tìm xem chất nanoporous tổng hợp được có bề mặt riêng ở mức nào và có kích thước lỗ xốp ở mức nào. Có thể giải thích bề mặt riêng dựa vào đường cong hấp thụ đẳng nhiệt BET (Brunauer - Emmett - Teller) phân tích tính hấp phụ đối với chất khí đặc

trưng nào đó chẳng hạn Nitơ ở nhiệt độ nhất định. Sự phân bố lỗ xốp chủ yếu nhờ đường cong phân bố BJH (Barett - Joynet - Halenda) để biết độ lớn của lỗ xốp là bao nhiêu và trường hợp đường cong phân bố đó tạo ra đường cong đơn nhất rất nhọn thì gọi là lỗ xốp có phân bố phân tán đơn và nếu thấy đường cong rộng và tù thì gọi là có phân bố đa phân tán.

Bằng máy tán xạ tia X góc hẹp người ta có thể xác định được hình dạng và kích thước lỗ xốp của vật liệu nanoporous, song vì chất nanoporous có sắp xếp nguyên tử không theo quy tắc nên không thể hiện ra đỉnh (pic) tán xạ tia X theo sự sắp xếp nguyên tử đó. Tuy nhiên, khi các lỗ khí được sắp xếp một cách có quy tắc thì như ở hình 1.18, do tính có quy tắc đó mà ở dưới góc $2\theta = 10^0$ có nhiều các pic tán xạ xuất hiện, và nhờ phân tích các pic này ta có thể biết được hình dạng lỗ xốp, kích thước và trạng thái sắp xếp của chúng.



Hình 1.18. Kết quả SAXS (tán xạ - X) của MCM- 41

Trường hợp ở hình 1.18, lỗ xốp của hạt nanoporous được chế tạo cấu trúc không được rõ ràng song có thể biết được đại thể là cấu trúc lập phương. Và dùng kính hiển vi điện tử truyền qua, chụp ảnh mặt cắt đó thì có thể biết được hình thái, trạng thái sắp xếp, và độ dày của thành lỗ xốp.

II.5. Ứng dụng và triển vọng vật liệu nano mao quan

Có thể sử dụng chủ yếu các chất mesoporous, các chất có cấu tạo rỗng sắp xếp có quy tắc (MCM, SBA, FSM), cấu tạo rỗng bất quy tắc

(MSU-1, KIT-1) với độ lớn lỗ rỗng 2 ~ 30nm để chế tạo các chất xúc tác ở các điều kiện môi trường khác nhau như môi trường axit, trung tính và kiềm tính. Trong chất tạo khung xương có kim loại chuyển tiếp, silica, cacbon, song để cấu trúc này được ứng dụng làm xúc tác thì phải hoạt tính hóa. Do vậy người ta sử dụng phương pháp pha tạp kim loại vào khung ma trận.

Trong việc nghiên cứu các chất mesoporous còn nhiều bài toán nghiên cứu nhằm khống chế kích thước của lỗ xốp trong phạm vi hẹp hơn và thiết kế chất có cấu tạo lỗ xốp và mạng mới, từng bước tìm lời giải cho các bài toán này trong thời gian tới chắc chắn phải xác định lại trọng tâm nghiên cứu.

Khi ứng dụng các chất mesoporous làm xúc tác do đại bộ phận chất khung xương có tính ổn định thấp nên việc nghiên cứu chế tạo chất khung xương mà dù kích thước lỗ xốp có tăng vẫn ổn định về nhiệt đang được tiến hành ở nhiều nơi trên thế giới. Ngoài ra các nghiên cứu nhằm làm đa dạng độ lớn và hình thái lỗ xốp của mesoporous loại nhôm cũng đang được tiến hành, điều này mở ra triển vọng có thể dùng Pt, Pd và Ni-Mo... có lực phân tán mạnh để chế tạo xúc tác có hoạt tính rất cao.

Hơn nữa, việc khống chế phân bố kích thước lỗ xốp của chất mesoporous rất quan trọng vì những chất thu được bằng cách này có thể được dùng làm xúc tác có tính chọn lọc, cấu hình sàng phân tử hay chất hấp phụ có tính chọn lọc cao. Trong các phương pháp làm kích thước lỗ xốp lớn lên, có rất nhiều cách như tăng thời gian phản ứng, tăng nhiệt độ phản ứng, sử dụng chất hoạt động bề mặt có các đoạn kỵ nước dài hay sử dụng chất trương... Còn để tạo ra những chất mesoporous mong muốn dùng chất tạo khuôn mới cần phải nghiên cứu về việc các đoạn ưa nước và các đoạn kỵ nước của chất hoạt động bề mặt có ảnh hưởng ra sao tới hình thái học (morphology) và kích thước của lỗ xốp.

Trong nhiều chất cao phân tử đặc biệt chất đồng trùng hợp trong môi trường axit có khả năng tự tổ chức mạnh tạo nên cấu trúc tập hợp có quy tắc. Tuy nhiên, cho đến nay cao phân tử được dùng làm chất tạo khuôn không quá 2 ~ 3 loại. Người ta hy vọng rằng bằng cách sử dụng chất đồng trùng hợp môi trường axit thay thế các chất hoạt động bề mặt là chất tạo khuôn không chỉ có thể tạo được các chất mesoporous mới mà còn có thể mở ra một chương mới cho vật liệu composit gốm – cao phân tử (Ceramic - polymerceramer).

Mặt khác theo sự tăng tốc độ và tăng mật độ các linh kiện bán dẫn các rãnh trong vi mạch đang giảm đi, người ta dự đoán rằng lúc này cần những chất có hằng số điện môi siêu thấp 2,5 ~ 3,0 ở chíp bề rộng mạch tối thiểu (rãnh) trong vi mạch là 0.18 μm; 2,0 ~ 2,5 ở chíp có rãnh dưới 0,15 μm như bảng 1.7:

Bảng 1.7. Tổng quan mật độ vi mạch và hằng số điện môi

		Near-term Years							Long-term Years		
		1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2008	2011	2014
1/2 pitch	DRAM	180	165	150	130	120	110	100	70	50	35
	MPU	230	210	160	160	145	130	115	80	55	40
Generation	Introduc	1 G	-	2 G	-	4G	-	8G	-	64G	-
	Production	256 M		512 M	-	1G	-	2G	-	16G	-
DRAM Chip size (mm²)	Introduc	400	-	438		480	-	526	603	691	792
	Production	132	-	145	-	158	-	194	199	229	262
Frequency (MHz)	On chip, clock	1,250	1,486	1 767	2,100	2,490	2,952	3 500	6,000	10.000	13,500
ILD Effective dielectric constant	DRAM	4.1	4.1	4.1	3.0-4.1	3.0-4.1	2.5-3.0	2.5-3.0	2.5-3.0	2.0-2.5	2.0-2.3
	MPU	3.5-4.0	3.0-4.0	2.7-3.5	2.7-3.5	2.2-2.7	2.2-2.7	1.6-2.2	1.5	<1.5	<1.5

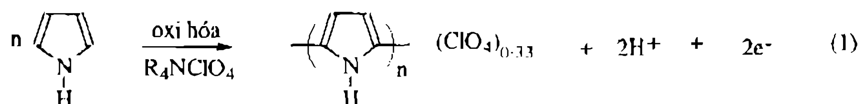
Do đó cho nên, để đạt được việc tăng tốc độ, tăng mật độ và giảm kích thước các chíp điện tử điều cốt lõi là phải nghiên cứu phát triển các chất có hằng số điện môi siêu thấp và nghiên cứu về việc dùng dây đồng có điện trở thấp hơn nhôm và phải được nghiên cứu tập trung. Những cố gắng phát triển vật liệu điện môi thấp sử dụng cấu trúc nanoporous đã được triển khai ở Mỹ từ đầu những năm 1990 do IBM và các công ty sản xuất chất bán dẫn thực hiện. Lúc đầu người ta triển khai các nghiên cứu dùng hệ cao phân tử– cao phân tử song gần đây đang chuyển hướng sang sử dụng vật liệu composit lai hỗn tính.

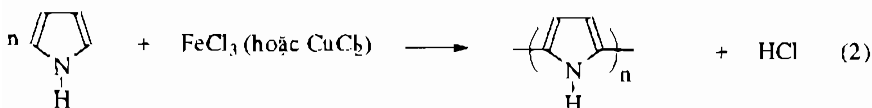
III. Zeolite nanotube/polymers composites (znpc)

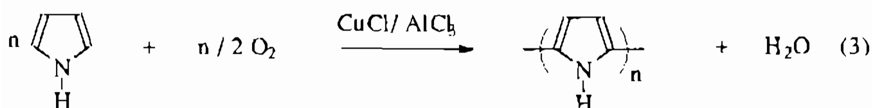
III.1. Zeolite nanotube/conducting polymer composites

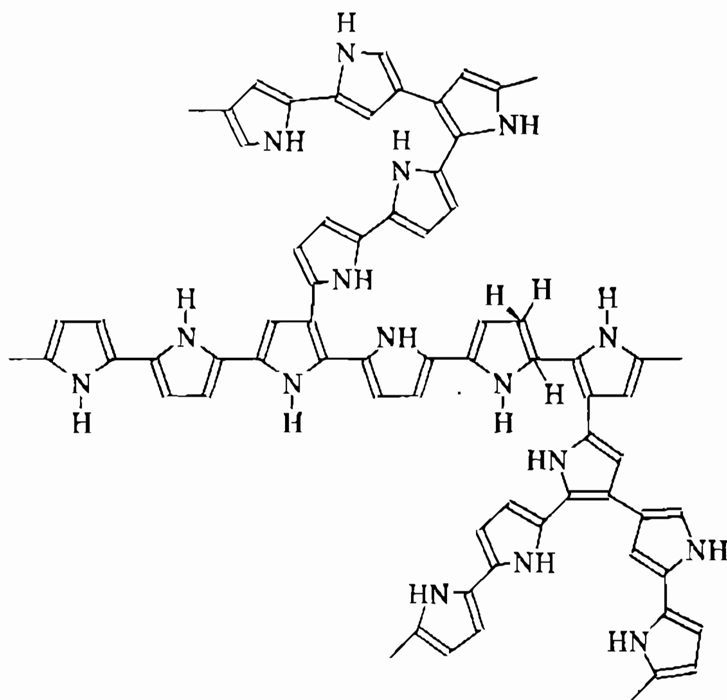
III.1.1. Trùng hợp pyrrol

Polypyrol có thể nhận được bằng phương pháp điện hóa học dựa vào phản ứng oxi hóa điện cực hoặc có thể nhận được bằng phương pháp trùng hợp oxy hóa hóa học khi dùng các chất xúc tác có tính oxy hóa cao. Sản phẩm polypyrrol nhận được có màu xanh đen. Nếu được doping bằng những chất như BF_4^-, ClO_4^-, p-toluen sulfonic axit... ta nhận được conducting polypyrrol có độ dẫn khoảng 500 – 750 S/cm. Bằng hai phương pháp này ta chỉ nhận được polypyrrol có cấu trúc nhánh tiêu biểu:









Hình 1.19. Trùng hợp pyrrol và cấu trúc nhánh tiêu biểu

Nếu trùng hợp trong các zeolit nanotune ta nhận được polypyrol có cấu trúc mạch thẳng. Vì zeolit là chất cách điện nên khi dây phân tử xuyên qua các chuỗi của zeolit nanotube tạo thành dây dẫn phân tử (Molecular Wire). Trong trường hợp đưa các ion kim loại như đồng, bạc v.v. vào trong zeolit thì cơ chế trùng hợp của polypyrol và dạng quinoid như hình mô phỏng 1.20.



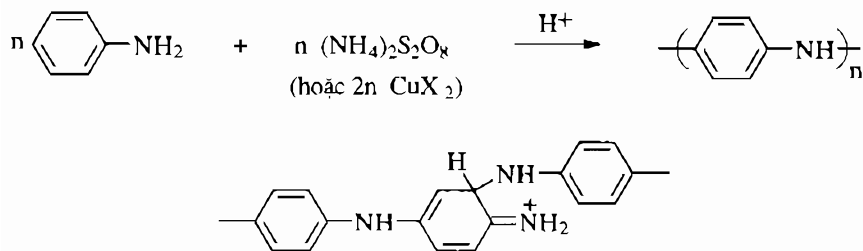
Pyrrol

Zeolite - Nanotube

Hình 1.20. Sơ đồ cơ chế phản ứng tạo dây phân tử

III.1.2. Tổng hợp zeolit nanotube – polyanilin composit

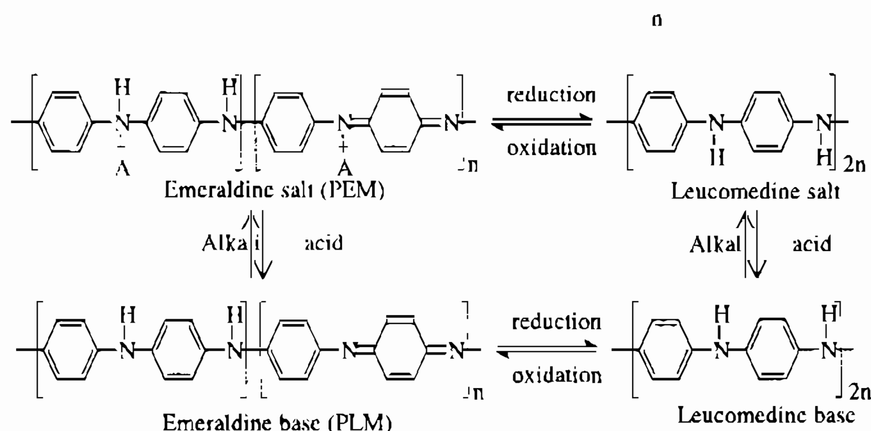
Polyanilin thông thường nhận được từ hai phương pháp trùng hợp cation điện hóa học và oxy hóa hóa học. Nếu ta cho thêm chất doping như các loại cation, p-toluensulfonic axit, ClO_4^-, DBSA v.v. thì sẽ nhận được conducting polyanilin có độ dẫn khoảng 10 – 100 S/cm. Polyanilin nhận được loại này có cấu trúc mạch nhánh như hình 1.21.



Hình 1.21. Cấu trúc mạch nhánh của polyanilin

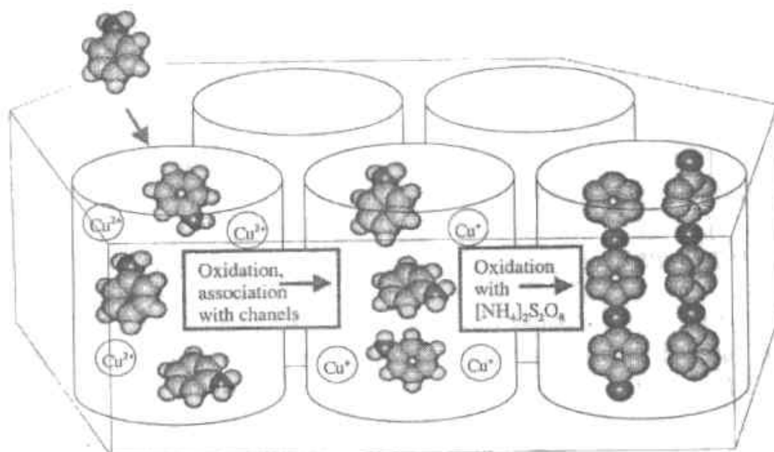
Ở những trạng thái oxy hóa khác nhau ta nhận được cấu trúc mạch của polyanilin khác nhau.

Khi đó cấu trúc của polyanilin trở nên vô cùng phức tạp như hình dưới: (dưới hình 1.22).



Hình 1.22. Quá trình chuyển đổi cấu trúc điện tử polyanilin trong môi trường oxy hóa khử

Khi trùng hợp aniline bằng oxi hóa hóa học trong zeolit nanotube ta nhận được polyanilin có cấu trúc mạch thẳng. Bằng phương pháp trùng hợp polyanilin trong zeolit nanotube có đường kính khoảng 3nm ta có thể nhận được dây phân tử polyanilin. Trong trường hợp sử dụng zeolit MCM-41(Cu-MCM) thì phản ứng trùng hợp polyanilin trong chuỗi zeolit theo cơ chế như hình 1.23.



Hình 1.23. Sơ đồ phản ứng trùng hợp polyanilin trong chuỗi zeolit

III.2. Zeolitenanotube polymer-nanocomposit

Bằng cách tương tự ta có thể trùng hợp thiophen, acetylene... hoặc tiến hành phản ứng trùng ngưng phenol- formaldehyd trong zeolit nanotube ta nhận được nhựa novolac- poly phenolformaldehyd mesofibers. Khi trùng hợp phenol- formaldehyd trong zeolit nanotube ta nhận được nhựa dạng sợi trong lỗ nanotube. Khi sử dụng zeolit MCM-41 với diện tích bề mặt 969,2 m^2/g độ lớn của lỗ xốp nanotube 38,7 A° và thể tích lỗ tube 1,40ml/g. Bằng kính hiển vi điện tử xác định độ lớn của sợi khoảng 20 A° như hình 1.24 là ảnh TEM của zeolit nanotube phenolformaldehyd composit dạng sợi.



Hình 1.24. Ảnh TEM của zeolit nanotube polyphenolformaldehyd.

Ngoài ra bằng những phương pháp tương tự ta có thể tổng hợp nhiều loại polyme trong zeolit nanotube và nhận được polyme có cấu trúc mạch thẳng ví dụ như: acrylonitrin, acryloamid, metylmetacrylat (MMA).

Trong trường hợp trùng hợp MMA trong nanotube của zeolit khi dùng chất khơi mào là benzoylperoxide ta nhận được hợp chất polymetylmetacrylat – zeolit nanotube composit

III.3. Triển vọng

Bằng việc trùng hợp các polyme trong zeolit nanotube có độ lớn trung bình ta nhận được vật liệu polyme – zeolit nanotube composit có cấu trúc mạch thẳng. Vật liệu này có tính chất hóa lý được biết có thể ứng dụng trong công nghệ kỹ thuật cao, điện tử, tin học phân tử (Molecular Electronic), quang tử học phân tử (Molecular Photonic), trong Molecular Devise hoặc trong cấu tạo có thể sống. Vì vậy việc nghiên cứu được chú ý tập trung.

IV. Vật liệu màng mỏng cấu trúc nanoporous

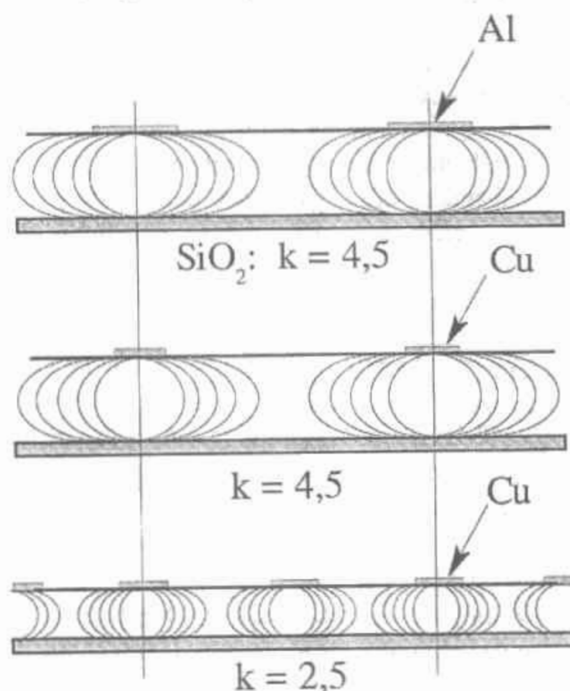
IV.1. Vật liệu màng mỏng điện môi thấp

Các loại vật liệu chất điện môi thấp sử dụng trong công nghệ bán dẫn được phân định bởi phương pháp tạo màng mỏng trên bề mặt bán dẫn. Trong đó tiêu biểu là hai loại vật liệu theo hai phương pháp chế tạo màng mỏng spin – on và phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD hoặc PVD). Mặt khác trong từng phương pháp ta có thể phân chia thành các loại vật liệu: vật liệu vô cơ có điện môi thấp, vật liệu hữu cơ có điện môi thấp, vật liệu lai hỗn tính hữu cơ/ vô cơ điện môi thấp như bảng sau:

Bảng 1.8. Các loại vật liệu điện môi thấp và phương pháp tạo màng mỏng

	Spin on	CVD (PVD)
Vô cơ	HSSQ (hydrogensilsequoxan) MSSQ (metyl silsequoxan) Xerogel. Aerogel	SiO_2 (TEOS/ PECCVD) SiOF Black diamond
Hữu cơ	Flourinat polyimid Poly(arylen ete) Polyimid nanofoam DVC-BCB PFCB...	SiLK Parylen (AF_4) Polynaphtalen Flourinated amorphous cacbon...
Vật liệu lai	Nanoporous silica Porous organosilica	

Cùng với việc tăng tốc độ, tăng mật độ của các linh kiện bán dẫn, rãnh tối thiểu trong các con chíp đang giảm đi nhanh chóng. Theo đánh giá kỹ thuật của Hiệp hội công nghiệp chất bán dẫn Mỹ năm 1997 (NTRS) thì sẽ cần những chất có suất điện môi siêu thấp 2,5 ~ 3,0 ở chíp điện tử mà khoảng cách mạch nhỏ nhất là 0,18 μm và 2,0 ~ 2,5 ở chíp dưới 0,15 μm như hình 1.25. Tuy nhiên, trong trường hợp sử dụng SiO_2 là màng cách trung gian (điện dung tĩnh, C) và dây dẫn (điện trở R) nếu dùng Nhôm (Al) là vật liệu dẫn thì tín hiệu trễ do trễ RC, tín hiệu nhiễu và tiêu hao điện do xuyên âm giữa các mạch kim loại trở nên rất lớn. Vì thế cho nên, muốn tăng tốc độ, tăng mật độ và giảm kích thước của các linh kiện bán dẫn. Để tiến hành các nghiên cứu trên, ở các nước tiên tiến nhất là Mỹ, các công ty chất bán dẫn, công ty hóa chất và các viện nghiên cứu nhà nước đang bỏ ra những khoản rất lớn cho đầu từ nghiên cứu. Đặc biệt, chất điện môi có thể áp dụng cho con chíp đồng của IBM được dự kiến là trong tương lai không xa sẽ được hiện thực hóa nhờ các công ty IBM, Dawncoring, NASAN, JSR... Chíp đồng version mới nhất được IBM phát triển gần đây đã được sử dụng trong Power PC 740/750 mà kế hoạch sản xuất lớn của IBM và Motorola đang trở thành cú hích đáng kể đối với việc nghiên cứu phát triển các chất điện môi.



Hình 1.25. Tương quan giữa mật độ vi mạch bán dẫn với hằng số điện môi k

Bảng1. 9. Vật liệu hằng số điện môi k thấp và ứng dụng phát triển

Hằng số điện môi (k)	Vật liệu	Công ty	Ghi chú
4.0	SiO_2		
3.5	FSG 3.5		PECVD
2.5 ~ 3.0	AF_4	Dow Chem	
	FLARE	Allied Signal	
	SiLK	Dow Chem	SOG
	Black Diamond	Applied Materials	CVD
	HSSQ (Fox)	Dow Corning	SOG
	MSSQ	Allied Signal	SOG
2.2	Zerogel	Allied Signal	Commercialized
< 2.0	Porous SiLK	Dow Chem. / IBM	(ATP)
2.0	Porous MSSQ	Dow Corning	Solvent
2.1	Porous MSSQ	IBM	Poragen
2.2	Porous MSSQ	JSR	Poragen
2.3	FAC	NEC	

Bảng 1.9 cho thấy các chất điện môi đang sử dụng trong công nghiệp bán dẫn hiện tại và các chất điện môi tiêu biểu cùng với các đặc tính của nó đang trong giai đoạn nghiên cứu. Vật liệu điện môi có thể chia ra loại hệ vô cơ và hệ hữu cơ và theo công đoạn là loại quay phủ màng mỏng cao phân tử - spin on polymer (SOP) hay loại phủ trên đế kính - spin on glass (SOG) thu được màng mỏng bằng phủ quay (spin coating) dung dịch và loại CVD (Chemical Vapor Deposition) thu được màng mỏng ở trạng thái khí. Loại màng mỏng tạo thành bằng cách phủ quay ly tâm dung dịch nên có ưu điểm là có thể dễ dàng hình thành được màng có diện tích rộng và tốc độ tạo màng lớn song lại có nhược điểm là cần có thêm công đoạn loại bỏ dung môi. Vật liệu cao phân tử hệ hữu cơ dạng spin on với suất điện môi dưới 3.0 tiêu biểu là divinylsillok acid – benzocyclorobuthan (DVS-BCB), poly [alylen ether (PAE)]... trong đó FLARE™ (earlite cycnal), VELOX™ (sumergy), SiLK (dow chemical) v.v. thuộc hệ thống PAE đang được nghiên cứu. Đối với hệ vô cơ HSQ (Hydrogen silsesquioxan, k=2,7) được biết đến như là ROX® (Flourple oxide) có khả năng dùng chung với các vật liệu hiện có đang được sản xuất hàng loạt làm vật liệu điện môi loại có thể áp dụng cho chíp 0,5 ~ 0,25 μm, như bảng 1.10.

Là vật liệu điện môi hệ vô cơ dạng CVD, SiO_2 (FSG, k=3.5) đã flour hóa với SiO_2 (k=4,0) hiện đang được sử dụng nhiều trong các công đoạn chất bán dẫn, song trong trường hợp hằng số điện môi lớn, hàm lượng flour FSG lớn, trong công đoạn ăn mòn (RIE; reactive ion etching) nảy sinh vấn đề nhiệt hóa trên bề mặt kim loại do ion flo. Gần đây, được biết

sản phẩm back Diamond có hằng số điện môi 2,7 ~ 3,0 đang tiến gần đến thương phẩm hóa nhất.

Tuy nhiên để sử dụng được làm vật liệu điện môi thấp dùng cho các chất bán dẫn thế hệ mới nhất, phải giảm mạnh hằng số điện môi xuống dưới 2,5 và để đạt được điều này cần phải đưa không khí (k=1,0) vào vật liệu điện ly hiện tại. Ở các nước tiên tiến đang phát triển SOG bằng cách sử dụng vật liệu composit lai hỗn tính đã đề cập ở chương 2 hoặc hybride đưa lỗ xốp độ lớn cỡ nanomet vào silicagen hay silicate.

Bảng 1.10. Tính chất vậy lý và các tổ chức nghiên cứu vật liệu điện môi thấp tiêu biểu

Chất	Hằng số điện môi	Tg [°C]	Hiệu suất hấp thụ [%]	ứng lực [Mpa]	Điền khe [µm]	Tổ chức nghiên cứu phát triển
SiO2	4,0					
FSG	3,4~4,1	> 800	< 1,5	- 130	< 0,35	Intel, IBM
Polyimide flo hóa	2,6~2,9	> 400	1,5	2	< 0,5	Duphone
Poly (anilen ether)	2,6~2,8	260~450	< 0,4	60	< 0,15	Dauchemical Air freduct
Parylene AF4	2,5	Tm>510	-	100	0,18	RPI, TI
PTFE	1,9	- 100	< 0,01	25 ~ 27	< 0,30	Gore
DVS-BCB	2,65	> 350	< 0,2	30 ~ 35	< 0,22	Dauchemical
HSQ	2,9	> 500	< 0,5	70 ~ 80	< 0,10	TI, Toshiba
Black diamond	3,0					Air pride Medialias
Poly(cylesquoksan)	<3,0	Tm>250	0	30 ~ 40	< 0,1	IBM, JSR
Nanoporous silicag	1,3~2,5	> 500	TBD	0	< 0,25	ĐH New Mexico, Viện NC quốc gia Cendia, ĐH santababara UC, Elite signal, R PI

IV.2. Vật liệu màng mỏng chất điện môi thấp có cấu tạo nanoporous.

Những nỗ lực định phát triển vật liệu điện môi thấp dùng cấu trúc nanoporous chủ yếu được hãng IBM và các công ty chất bán dẫn triển khai ở Mỹ từ đầu những năm 1990. Lúc đầu đã có ý định phát triển dựa trên hệ cao phân tử – cao phân tử cho đến gần đây lại chuyển theo hướng sử dụng vật liệu composit lai hỗn tính hữu cơ - vô cơ. Trong phần này chúng tôi muốn giới thiệu sơ lược một số khái niệm quan trọng chủ yếu là các nghiên cứu được triển khai ở IBM.

Phương pháp mà IBM triển khai đầu tiên là sử dụng những hạt cao phân tử có độ lớn nhất định. Đầu tiên tạo các hạt cao phân tử (thí dụ: polystyren) dùng phương pháp trùng hợp phân tán (dispersion) rồi sau

khi phân tán các hạt cao phân tử này vào silosan oligomer (gốc kết thúc là vinyl) tiến hành trùng hợp tạo polysilosan. Phân giải nhiệt chất này ở khoảng 300° C, không để giãn nở, loại bỏ các hạt cao phân tử tạo ra vật liệu có cấu tạo nano. Tuy nhiên, phương pháp này do các hạt được trùng hợp có kích thước tới 1 ~ 10μm nên không thu được lỗ xốp có độ lớn nanomet mong muốn.

Phương pháp thứ hai đã thu được polyimide có cấu trúc nano xốp mong muốn nhờ tạo chất đồng trùng hợp khối giữa polyimide có tính ổn định nhiệt nổi trội và poly (propylene oxide) có nhiệt độ phân hủy thấp rồi tiến hành phân ly tướng. Phương pháp này có ưu điểm là có thể điều chỉnh được độ lớn của lỗ xốp và tỷ lệ phân bố bề mặt theo thành phần và phân tử lượng (độ dài của block) của chất đồng trùng hợp khối và có cấu tạo lỗ xốp hình cầu, độ lớn đồng nhất và cấu trúc cell đóng kín không có liên kết giữa các lỗ xốp. Polyimide nanoporous được tạo ra như vậy bằng cách điều chỉnh tỷ lệ thành phần đến 18% đã có thể hạ hằng số điện môi xuống tới 2,3. Tuy nhiên, nanoporous polyimide có vấn đề là khi áp dụng trong công đoạn bán dẫn (400 ~ 450°C) do nhiệt độ chuyển vị thủy tinh thấp nên trên 375°C các lỗ xốp bị phá hủy do vận động của chuỗi cao phân tử.

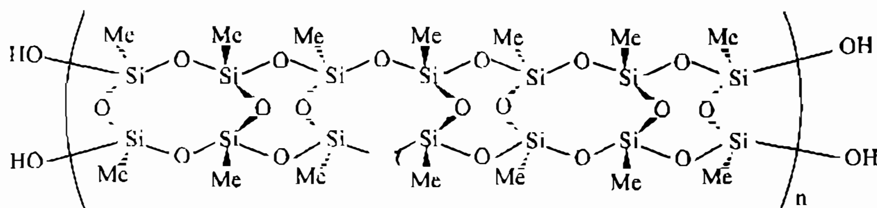
Gần đây đã có những báo cáo về kết quả gia tăng tính trong suốt của nanohybride khi cho phản ứng TIMOS với polyamid ester trong quá trình phân pha của chất vô cơ. Lúc này để tạo được vật liệu composit lai hỗn tính trong suốt về mặt quang học cần phải có chất cao phân tử hữu cơ có gốc phản ứng có thể phản ứng được với gốc hydroxy của ma trận silicate. Phản ứng hóa học giữa hai tướng này không chỉ hạn chế việc chuyển động của tướng hữu cơ trong công đoạn đóng rắn mà còn đóng vai trò duy trì tính tương thích giữa hai tướng. Hơn nữa, để ngăn ngừa hiện tượng co bề mặt trong quá trình đóng rắn phải dùng silicate hữu cơ hay các dẫn xuất của nó. Về mặt dung môi, phải sử dụng dung môi phân cực có nhiệt độ sôi cao để điều chỉnh tác dụng tương hỗ giữa cao phân tử có tính dẻo phân cực với silicate hữu cơ tương đối không phân cực cho đến thời điểm chuyển động của chuỗi cao phân tử bị hạn chế. Song, quá trình phân hủy nhiệt hình thành cấu trúc nanoporous, polyamid trong thành phần composit có nhiệt độ phân hủy cao vì vậy việc phân hủy hoàn toàn rất khó thực hiện trong công nghệ chế tạo chất bán dẫn. Cho nên việc nghiên cứu chế tạo vật liệu nanoporous sử dụng các chất cơ Silic thế hệ mới là cần thiết.

IV.3. Phương pháp chế tạo vật liệu màng mỏng chất điện môi thấp có cấu trúc nanoporous

Để chế tạo vật liệu màng mỏng chất điện môi thấp có cấu trúc nanoporous, chủ yếu là sau khi tạo được vật liệu composit lai hỗn tính

dùng kỹ thuật tạo hình (templating) nano như đã trình bày ở mục trước, bằng cách loại bỏ chất hữu cơ hình thành được các lỗ xốp (pore) có kích thước nanomet. Đặc biệt, đối với các vật liệu điện môi dùng cho chất bán dẫn thế hệ mới nhiều nghiên cứu đang được tiến hành về các phương pháp như sử dụng silicate hữu cơ như là vật liệu composit lai hỗn tính hữu cơ - vô cơ. Phương pháp này là tạo Zeogel hoặc Airogel bằng phương thức sol-gel từ chất cơ silic thay thế. So với TEOS chất cơ silic có một ưu điểm là hằng số điện môi không chỉ thấp mà độ cứng cơ học cũng rất ưu việt. Ở đây chúng tôi chỉ muốn giới thiệu 3 phương pháp chế tạo điển hình vật liệu điện môi thấp nanoporous đang được chú ý nhiều nhất hiện nay.

Phương pháp thứ nhất, phương pháp đã được IBM, Motorola, JSR... thực hiện khi sử dụng methylsilsesquioxan (MSSQ) như hình 1.26 là chất tạo xốp cơ silic và cao phân tử đặc biệt có chung dung môi với nó (thí dụ như cao phân tử hình sao, tendrimer, cao phân tử nhánh hyper hoặc chất hoạt động bề mặt) là tạo hình nano. Đầu tiên, tạo dung dịch hỗn hợp khuôn với chất tạo xốp, sau đó trong điều kiện thích hợp phủ quay (spin coating) dung dịch này trên đế để tạo ra màng mỏng. Gia nhiệt, màng thu được trong môi trường nitơ tạo ra nanohybride trải qua phản ứng đóng rắn lần một ở dưới nhiệt độ phân hủy của khuôn nano. Bằng cách làm đóng rắn nanohybride ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phân hủy của khuôn nano phản ứng đóng rắn được kết thúc đồng thời với việc loại bỏ khuôn hữu cơ. Lúc này điều kiện khuôn phải là chất hữu cơ hoàn toàn được loại bỏ bằng phân hủy nhiệt ở trong một khoảng nhiệt độ mong muốn và phải có nhiều các nhóm chức để có thể giảm thiểu tối đa sự ngưng tụ của chất hữu cơ khi chất tạo xốp cơ kim đóng rắn.

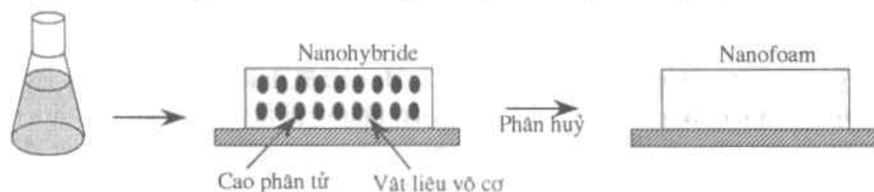


Hình1. 26. Cấu trúc chất tạo xốp MSSQ

Trong phương pháp này việc lựa chọn đồng dung môi có thể hòa tan chất tạo xốp cơ kim và chất tạo khuôn hữu cơ là rất quan trọng và để thu được lỗ xốp có kích thước nanomet mong muốn việc điều chỉnh tính tương thích giữa hai thành phần là điều thiết yếu. Lúc này, do chất tạo xốp cơ kim có mang gốc hydroxyl nên có thể sử dụng polycaprolacton và polyethylenoxide... có nhiều gốc ưa nước. Gần đây, theo các tài liệu được IBM công bố, sử dụng cao phân tử dạng sao của hệ

polycaprolacton đã đạt được hằng số điện môi cho đến 2,2. Lúc này để thu được kích thước lỗ xốp và mật độ lỗ xốp mong muốn việc thiết kế không chỉ độ dài cánh tay cao phân tử dạng sao, số lượng mà cả loại lõi (core), đơn vị liên kết, nhóm chức đầu cuối... rất quan trọng.

Phương pháp thứ hai công ty Dawncorning đang triển khai như là POX[R] sử dụng chất tạo xốp hydroxylsesquioxan (HSSQ), khác với phương pháp của IBM để tạo lỗ xốp. Như thấy ở hình 1.27, đầu tiên tạo dung dịch bằng cách trộn chất có điểm sôi cao như tetradecan (b.p = 230°C) vào dung dịch HSSQ, sau đó phủ ly tâm dung dịch này tạo màng mỏng. Lúc này ở trong màng được hình thành chất có nhiệt độ sôi cao phân ly tướng nano tồn tại trong hỗn hợp. Trong điều kiện có độ ẩm ở nhiệt độ thường bằng cách xử lý ammoniac màng này sẽ thực hiện được gel hóa HSSQ. Sau đó tiến hành đóng rắn trong môi trường khí nitơ để loại bỏ dung môi có nhiệt độ sôi cao và tạo ra chất điện môi thấp có cấu trúc mạng chắc chắn. Trong quá trình này khi xử lý ammoniac theo cực tính của dung môi và hàm lượng nước bên trong các gốc phản ứng lượng ammoniac và thời gian xử lý... sẽ tác động như một biến số quan trọng. Theo kết quả công bố về các lỗ xốp được tạo ra bằng phương pháp này có độ lớn khoảng dưới 30 A° hằng số điện môi đạt khoảng 1,9.



Hình 1.27. Công đoạn chế tạo Nanoform

Phương pháp giới thiệu cuối cùng là nanoporous silicat (zerogel hoặc aerogel) chủ yếu được công ty Nanoglass phát triển và đã được tung ra thị trường. Sau khi dùng xúc tác axit hoặc kiềm trong dung dịch nước hoặc rượu tạo gel các chất tạo xốp TMOS hoặc TEOS có đơn vị là alcoxy kim loại bằng phương pháp sol-gel, hoặc là làm bay hơi dung môi tạo được các aerogel và zerogel. Phương pháp này khác với các phương pháp đã giới thiệu trước trường hợp aerogel có ưu điểm là có thể điều chỉnh được các lỗ xốp của các loại tới khoảng 98% nên có thể làm cho hằng số điện môi (1,2 ~ 2,1) gần như bằng 1,0. Tuy nhiên, do đưa nhiều lỗ xốp vào nên độ cứng cơ học giảm và trường hợp zerogel có vấn đề là khi sử dụng công đoạn trở nên phức tạp. Hơn nữa vì các lỗ xốp được hình thành có cấu trúc liên kết với nhau nên ở công đoạn Damascene, công đoạn bố trí dây dẫn của chíp đồng thế hệ mới có sử dụng mạ điện để dẫn nên dự kiến có khó khăn đôi chút. Tuy nhiên, gần đây đang có

những phương pháp mới được đề xuất nhằm rút ngắn công đoạn, tăng hiệu suất quá trình sản xuất zerogel.

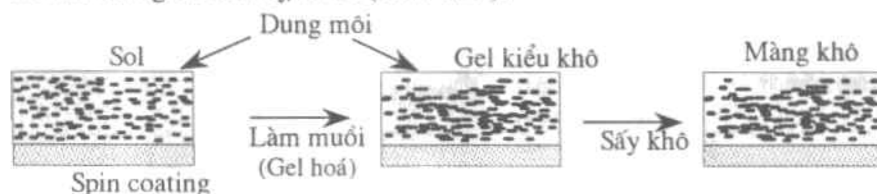




Hình 1.28. Quá trình hình thành lỗ xốp và phản ứng gel hóa HSSQ

Đầu tiên sau khi đã phủ ly tâm dung dịch hỗn hợp trước khi tiến hành gel hóa, điều chỉnh nồng độ của dung môi ở thời điểm gel bắt đầu hình thành khi làm bay hơi một lượng dung môi nhất định. Sau đó thông qua quá trình làm muồi tiến hành gel hóa làm tăng cường độ cơ học và cuối cùng sau khi thế bằng dung môi có sức căng bề mặt thấp, sấy để chống các lỗ xốp bị vỡ(Hình 1.2).

Nói chung, khi phủ ly tâm chất tạo xốp cùng với gel hóa vì dung môi bay hơi nên xuất hiện vấn đề màng bị vỡ. Vì vậy cho nên trong quá trình phủ ly tâm để điều chỉnh tốc độ bay hơi dung môi cần phải có dung môi thích hợp. Một mặt, nanoporous silicate hình thành có nhiều lỗ xốp và diện tích bề mặt lớn, do có nhiều gốc hydroxyl trên bề mặt lỗ xốp nước bị hấp phụ mạnh nên cần phải xử lý bề mặt bằng phương pháp hóa học để làm màng có tính kỵ nước (hình 1.29).



Hình1.29. Phương pháp điều chế Silicate nano xốp



Phản ứng biến đổi chất trên bề mặt Silicate nano xốp

IV.4. Lý tính và đặc tính điện môi của vật liệu màng mỏng chất điện môi thấp có cấu trúc nano xốp.

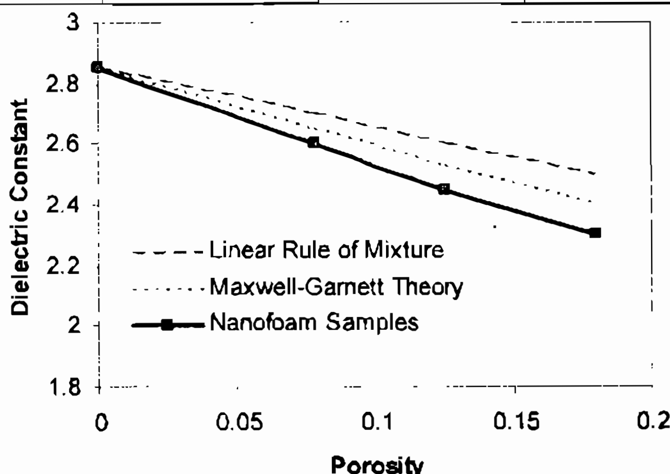
Vật liệu màng mỏng cao phân tử (spin-on polymer) có hằng số điện môi thấp có ưu điểm dễ chế tạo thông qua các phản ứng trùng ngưng, đóng rắn trên bề mặt bán dẫn, có điện trở cao dễ chế tạo màng mỏng đơn lớp. Nhưng ngược lại có những nhược điểm như chịu nhiệt kém, độ cứng cơ học không cao và chịu mài mòn hóa học CMP thấp.

Vì thế nên vật liệu điện môi thấp thế hệ mới silicate hữu cơ nanoporous được dự đoán là sẽ rất được chú ý. Đặc tính quan trọng nhất của vật liệu điện môi là hằng số điện môi phải nhỏ, ngoài ra còn phải có tính ổn định nhiệt, độ cứng cơ học, tính hấp phụ, khả năng lấp đầy rãnh, hệ số nở nhiệt, khả năng dễ sử dụng và tính chọn lọc, tính hấp thụ ẩm, tính dẫn nhiệt cao, dò điện thấp và điện áp đánh thủng cao... là những tính chất cần phải có trong công đoạn sản xuất chất bán dẫn. Đặc biệt, trường hợp dùng công đoạn Damascene bố trí dây thế hệ mới do sử dụng mạ điện nên lỗ xốp hình thành phải có cấu trúc của tế bào đóng kín không liên kết. Hình 1.30 biểu hiện mối tương quan hằng số điện môi và mật độ xốp.

Hơn nữa ở công đoạn Damascene sau khi mạ điện đồng để ổn định hóa phải sử dụng công đoạn CMP (Chemical mechanical Planaiation: ổn định hóa học, cơ học) nên cần có tính tương thích. Vì thế cho nên, điều kiện quan trọng phải có để sử dụng cho các vi mạch thế hệ mới đặc biệt là các chíp đồng như bảng 1.11 sau:

Bảng 1.1. Điều kiện phải có của chất điện môi dung trong vi mạch thế hệ mới

Electrical	Chemical	Mechanical	Thermal
Low k. (< 2.5)	Chemical Resistance	Thickness uniformity	High thermal stability
No anisotropy	Etch selectivity	Good adhesion	Low CTE
Low dissipation	Low moisture	Low stress	Low thermal shrinkage
Low leakage current	Absorption	Low shrinkage	Low thermal weight
Low charge trapping	Low gas permeability	Crack resistance	Loss
High electric- field strength	High purity	High tensile modulus	High thermal conductivity
	No metal corrosion		
High reliability	Long storage life	High hardness	
	Environmentally safe		



Hình1.30. Mối tương quan hằng số điện môi và mật độ xốp

IV.5. Ứng dụng và triển vọng của vật liệu màng mỏng chất điện môi thấp có cấu trúc nanoporous.

Các công ty chất bán dẫn đang tiến hành các nghiên cứu theo hai phương hướng để giải quyết các vấn đề đặt ra cho việc nâng cao tốc độ và tăng mật độ của vi mạch. Đầu tiên công ty Instruments Tesax và Intel... phát triển các chất chất cách điện có hằng số điện môi khá thấp (3,0 ~ 2,0) và dùng dẫn nhôm hiện tại để chiếm lĩnh thị trường chất điện môi thấp thế hệ mới, ngược lại các tập đoàn nghiên cứu khác đứng đầu là IBM và Motorola lại có chiến lược đầu tiên phát triển phương pháp dùng đồng có độ dẫn điện rất tốt để thay thế nhôm sau đó là phát triển các chất điện môi thấp thích hợp. Đặc biệt, đã có báo cáo về việc cải thiện một cách đều đặn tính năng của đồng của IBM như trong trường hợp rãnh tối thiểu là 0,25 μm đã giảm được tiêu phí điện năng khoảng 30% so với chip nhôm, và tốc độ tăng 2 ~ 4 lần. Tuy nhiên trong trường hợp rãnh tối thiểu nhỏ hơn giá trị trên đây, không phát triển được chất điện môi siêu thấp thì khó hy vọng nâng cao tính năng chíp đồng nên việc phát triển chất đi dây điện môi thấp dùng cho chất bán dẫn thế hệ mới được hiểu là công nghệ cơ bản cốt yếu của ngành công nghiệp bán dẫn. Ngoài ra, gần đây Motorola công bố đã chế thử sản phẩm có cấu trúc tầng phức dùng silicate hữu cơ nanoporous và đồng làm vật liệu dẫn tại hội nghị khoa học ACS, nên việc phát triển các vật liệu điện môi thấp dùng silicate hữu cơ nanoporous giờ đây được dự đoán sẽ thu hút nhiều hãng quan tâm. Được biết ở Mỹ đứng đầu là Intel thành lập trung tâm nghiên cứu Focus đầu tư trong 6 năm mỗi năm 5 triệu USD cho nghiên cứu vật liệu dẫn thế hệ mới.

Công nghệ vật liệu điện môi thấp nanoporous đang trong nghiên cứu hy vọng sẽ cung cấp các vật liệu cốt yếu cần thiết để phát triển mạch tính toán tốc độ cao, Pakaging multichip cho bộ vi xử lý cỡ Giga, mạch nhớ dung lượng cao, DSP (Data Signal Processor), vật liệu Multimedia và LCD... sẽ đóng vai trò quyết định vào cấu trúc của xã hội tin học hóa tương lai. Nhờ phát triển công nghệ này vị thế của vật liệu nano liên quan và các ngành công nghiệp chất bán dẫn sẽ tăng lên và cũng tạo ra nhiều nhu cầu mới.

Chương 2

NANOCOMPOSITES GỐM VÀ KIM LOẠI KHỐI

I. Giới thiệu

Lĩnh vực vật liệu nanocomposite trong những năm gần đây đã được nhiều nhà khoa học quan tâm và nghiên cứu kỹ lưỡng. Việc nghiên cứu này bắt nguồn từ giả thuyết đơn giản rằng bằng việc sử dụng các block xây dựng có các kích thước trong phạm vi kích cỡ nano sẽ có thể thiết kế và chế tạo những vật liệu mới có tính linh hoạt chưa từng có từ trước đến nay và tính chất vật lý của chúng được cải tiến. Khả năng điều chỉnh các composite bằng sử dụng các block xây dựng kích cỡ nano của các chất hóa học dị thể đã được chứng minh trong một số lĩnh vực nghiên cứu liên ngành. Các ví dụ thuyết phục nhất về việc thiết kế này là các cấu trúc tìm thấy trong tự nhiên như xương. Xương là nanocomposite có trật tự được kết cấu từ các phiến ceramic và chất kết dính hữu cơ. Do các thành phần của nanocomposite có cấu trúc và thành phần cấu tạo khác nhau nên các tính chất phục vụ cho các chức năng khác nhau. Vì vậy, vật liệu kết cấu từ các thành phần này có thể là đa chức. Bằng cách lấy một số chất liệu từ tự nhiên và dựa trên các yêu cầu mà công nghệ tiên tiến đưa ra trong việc chế tạo ra các vật liệu mới mà có thể thoả mãn nhiều chức năng cùng một lúc cho rất nhiều ứng dụng.

Vật liệu nanocomposite không phải gần đây mới có. Ý tưởng này đã được thực hiện kể từ khi nền văn minh bắt đầu và nhân loại đã chế tạo ra các vật liệu hiệu quả hơn cho những mục đích thiết thực của cuộc sống. Bên cạnh sự đa dạng của nanocomposite được tìm thấy trong tự nhiên và trong các sinh vật sống (ví dụ như xương), một ví dụ tiêu biểu về việc sử dụng nanocomposite tổng hợp từ thời xưa là khám phá gần đây về cấu tạo của các bức tranh của người Maya được phát hiện ở Trung Mỹ. Việc mô tả tính chất tiên tiến nhất của các mẫu tranh này đã chứng tỏ rằng cấu trúc của các bức tranh bao gồm chất nền của clay trộn với các phân tử thuốc màu (màu chàm) hữu cơ. Chúng cũng chứa tạp chất các hạt nano kim loại kết bao trong chất nền silicate vô định hình, có các hạt nano oxide trên chất nền. Các hạt nano này được tạo thành trong khi xử lý nhiệt từ các tạp chất (Fe, Mn, Cr) có trong các nguyên liệu như clay, kích cỡ và hàm lượng của chúng đã ảnh hưởng tới tính chất quang của tranh.

Sự kết hợp của clay xen lớp tạo nên mạng chồng chập chung với các hạt nano oxide và kim loại tạo ra chất nền vô định hình khiến bức tranh này là một trong các chất liệu tổng hợp sớm nhất giống với nanocomposite hiện đại.

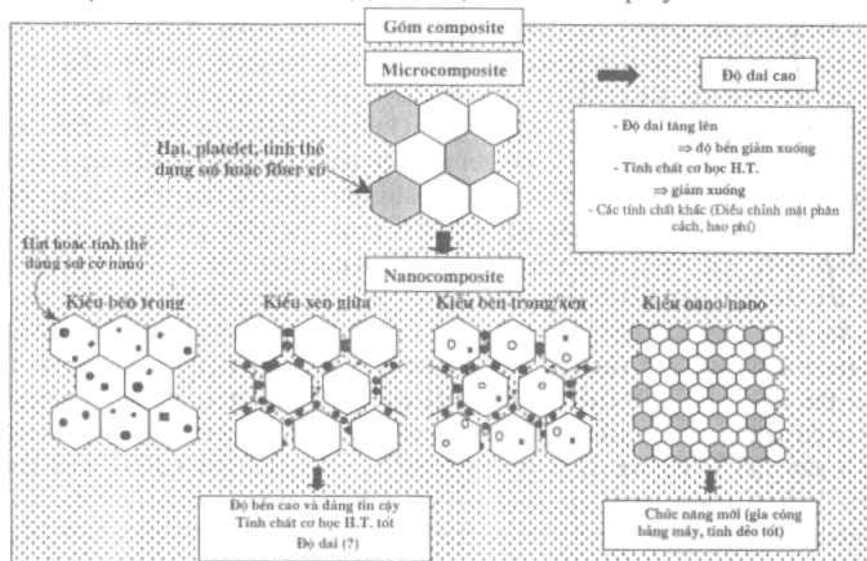
Nanocomposite có thể được coi như là cấu trúc rắn có khoảng cách lặp lại với kích thước thang độ nano giữa các pha khác nhau. Các vật liệu này thường bao gồm một chất rắn vô cơ (chất chủ) chứa thành phần hữu cơ hoặc ngược lại. Hoặc chúng có thể bao gồm hai hoặc nhiều pha vô cơ/hữu cơ dưới một số dạng tổ hợp với điều kiện là ít nhất một trong số các pha phải có kích cỡ nano. Các ví dụ điển hình về nanocomposite có thể là các môi trường xốp, chất keo, gel và copolymer.

Trong chương này, chúng tôi sẽ mô tả một số ví dụ của hệ nanocomposite kim loại/ceramic, nó trở thành chủ đề của các nghiên cứu rộng rãi trong những năm gần đây.

II. Nanocomposite ceramic/kim loại

Rất nhiều nỗ lực đang được thực hiện nhằm phát triển ceramic tính năng cao có triển vọng cho các ứng dụng kỹ thuật như turbin chạy bằng khí đốt hiệu quả cao, vật liệu hàng không vũ trụ, ô tô... Mặc dù vật liệu ceramic được xử lý tốt nhất sử dụng trong các ứng dụng đặt ra rất nhiều vấn đề chưa được giải quyết; trong số đó độ bền và độ bền chống gãy tương đối thấp, sự thoái biến của tính chất cơ học tại nhiệt độ cao, và tính chống rão, sức chịu mỏi và tính bền vững kém khi nhiệt độ thay đổi đột ngột. Những nỗ lực nhằm giải quyết vấn đề này đang tập trung vào việc kết hợp các pha thứ hai như hạt, platelet, tinh thể dạng sợi, trong phạm vi kích thước micro tại ranh giới hạt chất nền. Tuy nhiên, các kết quả nhìn chung là đáng thất vọng khi đã sử dụng các chất gia cường kích cỡ micro để đạt được mục đích này. Gần đây khái niệm nanocomposite đã được quan tâm đến, dựa trên việc điều chỉnh thụ động cấu trúc micro bằng việc hợp nhất chất phân tán pha thứ hai kích thước nanomet vào trong chất nền ceramic. Chất phân tán có thể hoặc là trong hạt hoặc giữa các hạt (Hình 2. 1). Các vật liệu này có thể được chế tạo bằng cách kết hợp một lượng rất nhỏ chất phụ gia vào matrix ceramic. Chất phụ gia tách ra tại ranh giới hạt vì tập trung gradien hoặc kết tủa như là phân tử hoặc như các hạt có kích thước cụm bên trong các hạt hoặc tại ranh giới hạt. Xử lý tối ưu hóa có thể dẫn đến kiểm soát tốt cấu trúc ở cấp độ phân tử trong hầu hết các vật liệu nanocomposite. Việc phân tán trong hạt nhằm tạo ra và cố định sự phân ly trong khi xử lý, ủ, làm lạnh hoặc điều chỉnh *in-situ* kích thước và hình dáng của các hạt matrix. Vai trò này của hệ phân tán, đặc biệt là ở kích thước nano, là rất quan trọng trong oxide ceramics, một số trở nên mềm dẻo ở nhiệt độ cao. Hệ phân tán giữa các

hạt cần phải đóng vai trò quan trọng trong việc kiểm soát cấu trúc ranh giới hạt của các ceramic oxide (Al_2O_3, MgO) và không oxide (Si_3N_4, SiC), hệ này làm tăng tính chất cơ học nhiệt độ cao của các ceramics. Khái niệm dự kiến này của nanocomposite có thể được áp dụng cho các hệ composite ceramic/kim loại, kim loại/ceramic và polymer/ceramic.



Hình2. 1: Khái niệm mới của các nanocomposite gốm kim loại dạng giữa và bên trong hạt. Tính chất của các vật liệu gốm có thể được nâng cao bằng công nghệ nanocomposite. Phương pháp này dựa trên việc điều chỉnh thụ động cấu trúc micro bằng cách sát nhập phân tán thứ hai cỡ nanomet vào trong vật liệu gốm. Đây là phương pháp hoàn toàn mới để tạo ra các vật liệu có tính chất cơ học tốt (như độ bền và độ dai cao), do cấu trúc micro mong muốn của gốm.

Việc phân tán các hạt kim loại pha thứ hai vào trong ceramic làm tăng tính chất cơ học của chúng (ví dụ như độ bền chống gãy). Sự đa dạng về tính chất, bao gồm tính chất từ, điện và quang có thể được điều chỉnh trong composite do ảnh hưởng về kích cỡ của việc phân tán kim loại kích cỡ nano, sẽ được nói đến trong chương này. Các phương pháp luyện kim bột thông thường và các phương pháp hóa học dung dịch như sol- gel và phương pháp đồng kết tủa đã được sử dụng để điều chế bột composite cho các nanocomposite ceramic/kim loại như Al_2O_3/W, Mo, Ni, Cu, Co, Fe; ZrO_2,/Ni, Mo; MgO/Fe, Co, Ni … Các bột được nung kết trong môi trường khí khử tạo ra sự phân tán đồng nhất của các hạt kim loại bên trong các matrix ceramic. Độ bền đứt gãy, độ dai và độ cứng được nâng cao do việc tinh chế cấu trúc micro bằng việc phân tán nano. Đối với các oxide ceramic composite phân tán hạt kim loại chuyển hóa, hiện tượng

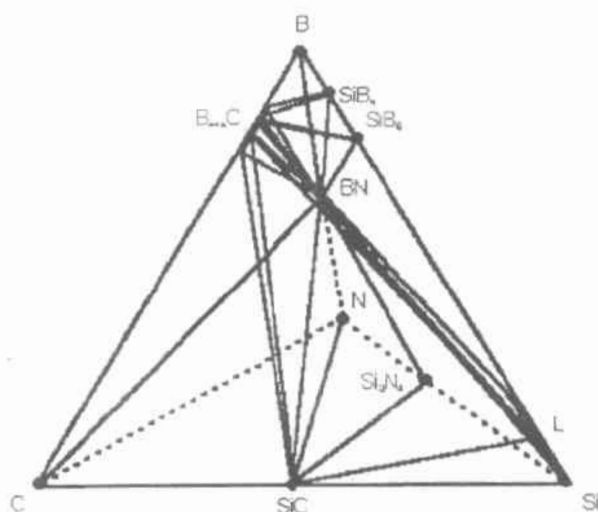
sắt từ là phần bổ sung thêm giá trị cho tính chất cơ học tuyệt vời của các composite này. Bên cạnh đó, độ nhạy từ tốt với ứng suất sử dụng được tìm thấy trong các nanocomposite ceramic/ kim loại sắt từ, cho phép khả năng nhận biết sớm việc bắt đầu đứt gãy hoặc biến dạng trong vật liệu ceramic.

Công nghệ nanocomposite cũng có thể ứng dụng cho các ceramic chức năng như vật liệu chứa sắt điện, vật liệu áp điện, vật liệu điện trở biến đổi và vật liệu dẫn ion. Việc kết hợp một lượng nhỏ hạt nano ceramic hoặc kim loại vào $BaTiO_3$, ZnO hoặc ZrO_2 hình khối có thể làm tăng đáng kể độ bền cơ học, độ cứng và độ dai của chúng. Điều này là rất quan trọng trong việc tạo ra các thiết bị điện độ tin cậy cao trong các điều kiện môi trường khắc nghiệt. Bên cạnh đó, việc phân tán các sợi nano hoặc hạt nano kim loại dẫn có thể nâng cao tính chất điện. Việc phân tán các vật liệu mềm vào trong ceramic cứng thông thường làm giảm tính chất cơ học của nó (ví dụ như độ cứng). Tuy nhiên, trong nanocomposite, các vật liệu mềm được bổ sung vào một số loại ceramic có thể làm tăng tính chất cơ học của chúng. Ví dụ như, bổ sung boron nitride sáu cạnh vào silicon nitride ceramic có thể nâng cao độ bền chống đứt gãy của nó không chỉ ở nhiệt độ phòng mà còn ở nhiệt độ rất cao lên tới 1500°C. Bên cạnh đó, một số vật liệu nanocomposite này có sức chống va đập nhiệt tốt và tính dễ gia công trên máy là nhờ tính dẻo điển hình của một trong các pha và khu vực mặt phân cách giữa pha đó với các matrix ceramic cứng.

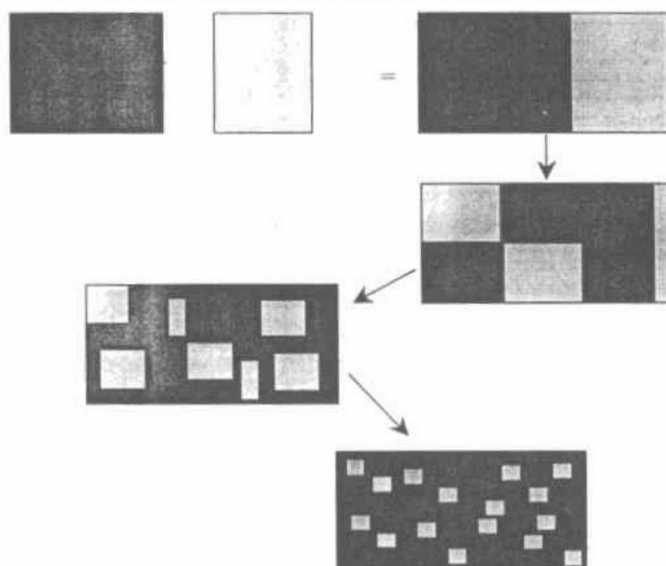
Các vật liệu ceramic khối tiên tiến có thể chịu được nhiệt độ cao (>1500°C) mà không bị thoái biến là cần thiết cho các ứng dụng như là các chi tiết cấu trúc của động cơ motor, turbine khí, bộ trao đổi nhiệt xúc tác, hệ thống đốt cháy. Các lớp phủ và các composite ceramic cứng, ổn định ở nhiệt độ cao và chống oxy hóa như vậy cũng là nhu cầu của các ứng dụng trong máy bay và tàu vũ trụ. Các composite silicon nitride (Si_3N_4) và silicon carbide/silicon nitride (SiC/Si_3N_4) hoạt động tốt nhất trong các điều kiện oxy hóa nhiệt độ cao bất lợi. Si_3N_4 thương mại có thể được sử dụng trong điều kiện tới 1200°C, nhưng các composite này có thể chịu được nhiệt độ cao hơn nhiều. Các nanocomposite như vậy được tạo ra một cách tối ưu từ carbonitride silicon vô định hình (thu được bằng nhiệt phân polyhydridome- thylsilazane rắn $[CH_3SiH\text{-}NH]_m[(CH_3)_2Si\text{-}NH]_n$ ở nhiệt độ khoảng 100°C, tạo ra các tinh thể giả của các vi tinh thể của Si_3N_4 và các tinh thể nano của SiC (Hình 2.2). Sức chống oxy hóa, được xác định bằng phân tích TGA, sinh ra từ sự hình thành của lớp oxide silicon mỏng (vài micron).

Việc xử lý là chìa khóa để chế tạo ra các nanocomposite có các tính chất tối ưu hóa. Một số ví dụ về các phương pháp thường dùng để tạo ra nanocomposite được thảo luận dưới đây.

II.1. Nanocomposite chế tạo bằng hợp kim cơ học



Hình 2.2. Biểu đồ pha của hệ Si/B/C/N tính đến việc tạo thành nanocomposite gốm nhiệt độ cao. Hệ Si/B/C/N được nghiên cứu về việc xử lý vật liệu cộng hóa trị mới. Dựa trên hệ này, một số nanocomposite (SiC/Si_3N_4) đã được phát triển mà chúng có thể chịu được nhiệt độ cao (~1500°C) mà không bị thoái biến hoặc oxy hóa



Hình 2. 3. Sơ đồ quá trình hình thành của vi cấu trúc nanocomposite điển hình bằng phương pháp hợp kim cơ học

Phương pháp hợp kim hóa cơ học ban đầu được dùng để tạo ra các hợp kim kim loại hạt nhỏ được làm tăng hàm lượng bằng phân tán (dispersion-strengthened metallic alloys) (Hình 2. 3). Theo phương pháp gia công nghiền bi năng lượng cao này, quá trình hợp kim hóa diễn ra do sự phân tách (breaking-up) và gắn kết liên tục của các hạt thành phần. Cách gia công này có thể điều chế được các cấu trúc có thể di căn (metastable) cao như các hợp kim vô định hình và cấu trúc nanocomposite có tính linh hoạt cao. Việc tăng các vật liệu tổng hợp với số lượng dùng trong công nghiệp có thể dễ dàng thu được theo cách làm này, nhưng độ tinh khiết và tính đồng nhất của cấu trúc sinh ra lại có vấn đề. Bên cạnh việc ăn mòn và kết tụ, việc nghiền năng lượng cao có thể gây ra các phản ứng hóa học mà các phản ứng này được sinh ra do việc chuyển năng lượng cơ học, điều này có thể ảnh hưởng đến quá trình nghiền và tính chất của sản phẩm. Việc nghiền bi năng lượng cao có thể gây ra những sự thay đổi về hóa học trong các hệ luyện á kim, bao gồm silicate, khóang vật, ferrite, ceramic, và hợp chất hữu cơ. Người ta đang quan tâm đến quá trình hợp kim hóa cơ học như là một phương pháp để chế tạo ra vật liệu tinh thể nano.Vì phương pháp này rất đơn giản và có khả năng sản xuất với số lượng lớn.

Các phản ứng thế giữa một oxide kim loại và một kim loại phản ứng hơn có thể gây ra do việc nghiền bi. Phản ứng có thể phát triển từ từ, tạo ra bột nanocomposite. Việc nghiền cũng có thể gây ra phản ứng cháy tự lan truyền. Bản chất của các phản ứng như vậy phụ thuộc vào các thông số nhiệt động học, vi cấu trúc của hỗn hợp phản ứng. Ứng suất cơ học phát triển trong khi va chạm mạnh có thể gây cháy trong các hệ tỏa nhiệt. Nó đốt nóng hỗn hợp phản ứng và phá hủy vi cấu trúc siêu mịn (tinh thể nano). Các hỗn hợp nghiền của ceramic và bột kim loại có thể gây ra các phản ứng cơ hóa học. Cách xử lý này là phương pháp có hiệu quả để chế tạo ra vật liệu gốm-kim loại nano (nanocermet). Dựa vào nhiệt động học của các hệ kim loại/ kim loại- oxide và động học của các phản ứng trao đổi (thế) trong khi xử lý, nhiều hệ nanocomposite đã được tạo ra. Một ví dụ là việc khử oxide kim loại bằng aluminum trong khi nghiền bi, phản ứng có thể sinh ra các nanocomposite của Al_2O_3 và các hợp kim kim loại (Fe, Ni, Cr; các hệ hợp kim nhị phân đặc biệt), và các ceramic như vậy có những tạp chất kim loại dẻo sinh ra các vật liệu bền có tính chất cơ học tốt. Các vật liệu nanocomposite này cũng có tính chất nhiệt cơ học tốt hơn, ví dụ như sức chống va đập nhiệt cao hơn, là nhờ độ bền mặt phân cách kim loại- ceramic tốt hơn.

Phương pháp nghiền bi bằng nghiền trực tiếp hỗn hợp của bột alumina và sắt đã được áp dụng để điều chế các nanocomposite có các pha từ, ví dụ như các hạt nano sắt được gắn vào trong matrix alumina cách điện. Kích cỡ hạt trung bình có thể được giảm xuống còn 10 nm,

như cho thấy từ độ rộng vạch trong nhiễu xạ tia X và soi kính hiển vi điện tử. Tính chất từ của hệ này (ví dụ như sự từ hóa bão hòa và độ kháng từ) có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi thành phần pha, kích thước hạt và ứng suất bên trong tích tụ lại trong khi nghiền. Trong hệ này, các hạt nano sắt được tạo thành có độ biến dạng mạng khoảng 0,005; thu được độ kháng từ lên tới 400 Oe. Độ từ hóa của các hạt sắt ít hơn 25 %-40 % so với độ từ hóa dự kiến của sắt khối. Các hệ của các hạt từ nhỏ hơn mà được gắn vào trong matrix không từ tính có thể được điều chế bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao. Ví dụ như, các nanocomposite của các hạt Fe_3O_4 phân tán trong Cu được điều chế bằng cách nghiền bi trực tiếp hỗn hợp của bột Cu và Fe_3O_4, hoặc bằng phản ứng gây ra do nghiền bi tăng cường giữa CuO và sắt kim loại. Cả hai phương pháp đều tạo ra các nanocomposite từ nửa cứng (semi- hard) có phần chiết siêu thuận từ đáng kể, đó là do kích thước hạt rất nhỏ trong pha từ phân tán. Các phản ứng hóa học *in- situ* tạo ra những cách thức để điều chỉnh xử lý nghiền bi và chi phối vi cấu trúc cũng như tính chất từ của sản phẩm. Các nam châm nanocomposite (như các pha SmCoFe từ cứng trong các hệ Fe/Co từ mềm) thông thường được điều chế bằng nghiền cơ học và xử lý nhiệt. Cấu trúc tinh thể nano/ vô định hình có thể di căn vốn thu được trong bột hợp kim hóa bằng cơ học do những hiện tượng biến dạng và nứt gẫy lặp đi lặp lại trong quá trình va chạm của bột với bi. Sự biến dạng dẻo trong bột ban đầu xảy ra do sự hình thành của dải trượt, và khi đạt tới mật độ chuyển vị cao, dải trượt suy biến thành các hạt nhỏ định hướng ngẫu nhiên. Diện tích bề mặt rộng của các hạt tinh thể nano thường giúp sức trong việc biến đổi tinh thể thành cấu trúc vô định hình. Mật độ độ hụt gây ra do biến dạng và sự thay đổi cục bộ nhiệt độ do va chạm ảnh hưởng tới hệ số khuyếch tán của một số loại liên quan trong khi xử lý nghiền. Thực tế là, vi cấu trúc cuối cùng và hóa học lượng pháp của các mẫu nghiền bằng cơ học thường phản ánh những quá trình cạnh tranh giữa sự hỗn độn gây ra bởi nghiền và sự hồi phục lại hạn chế bởi khuyếch tán, hơn là chỉ phụ thuộc vào nguyên liệu.

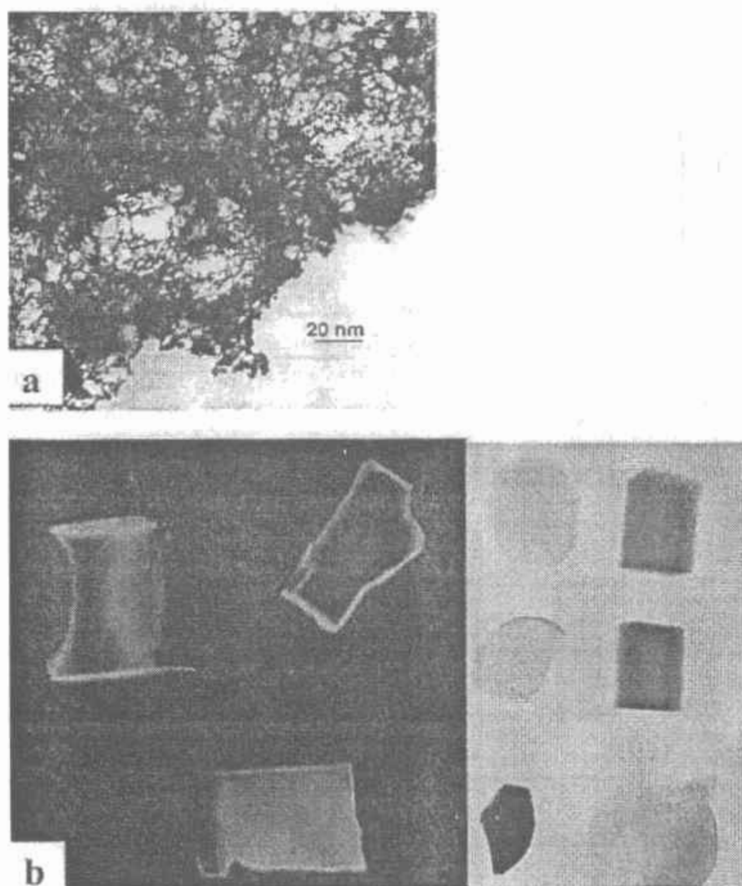
II.2. Nanocomposite chế tạo từ tổng hợp sol-gel

Các gel khí, do cấu trúc xốp cao của chúng, thực sự là nguyên liệu lý tưởng sử dụng trong chế tạo các nanocomposite. Các gel khí được sinh ra bằng trùng hợp sol- gel silica chọn lọc, alumina hay các monomer resorcinol- formaldehyde trong dung dịch và các gel khí này rất nhẹ (mật độ ~0,5 –0,001 g/cc^{-1}) nhưng lại xốp cao, có các lỗ xốp kích cỡ nano. Trong các nanocomposite dẫn xuất từ gel khí, sản phẩm chứa một "chất nền" (ví dụ như gel khí silica) và một hoặc nhiều hơn các pha bổ sung (của bất cứ thành phần hoặc tỷ lệ nào). Các pha bổ sung có thể có kích

thước tỷ lệ nano hoặc có thể lớn hơn. Các hệ được chế tạo phổ biến nhất là các hệ nanocomposite nền silica, nhưng phương pháp này có thể áp dụng cho các tiền chất gel khí khác (alumina...).

Các nanocomposite gel khí có thể được chế tạo theo nhiều cách, phụ thuộc vào thời gian khi pha thứ hai được đưa vào trong vật liệu gel khí. Thành phần thứ hai có thể được bổ sung trong khi xử lý sol- gel vật liệu (trước khi sấy khô siêu tới hạn). Hoặc biến đổi hóa học khung chính gel khí thông qua xử lý khí phản ứng. Những phương pháp thông thường này có thể tạo ra rất nhiều loại composite. Vật liệu không silica được bổ sung vào sol silica trước khi gel hóa. Vật liệu bổ sung có thể là hợp chất vô cơ hoặc hữu cơ tan, bột không tan, polymer, vật liệu sinh học. Các thành phần bổ sung phải chịu được các bước xử lý tiếp theo áp dụng trong chế tạo gel khí (ngâm trong cồn và sấy khô siêu tới hạn). Các điều kiện áp dụng trong xử lý sấy khô CO_2 là nhẹ hơn so với các điều kiện áp dụng trong xử lý sấy cồn và hiệu quả hơn trong việc tạo thành composite. Nếu các thành phần bổ sung là các vật liệu khối không tan, các bước phải được tiến hành để ngăn chặn không cho lắng trước khi gel hóa. Việc bổ sung các hợp chất hữu cơ hoặc vô cơ vào sol tạo ra số lượng composite có thể gần như vô hạn. Hai tiêu chuẩn cần phải đáp ứng để điều chế composite theo cách này. Một là, thành phần bổ sung không được gây cản trở cho việc gel hóa của tiền chất sol khí. Việc cản trở có thể là rất khó dự đoán trước, nhưng nó hiếm khi là xảy ra nếu thành phần bổ sung là trơ vừa phải. Vấn đề thứ hai là việc ngâm chiết các pha bổ sung trong các bước ngâm cồn hoặc sấy khô siêu tới hạn. Vấn đề này có thể là chướng ngại đáng kể nếu trong composite cuối cùng pha thứ hai có tải trọng cao. Khi thành phần bổ sung là một phức kim loại, nó thường hữu dụng để sử dụng tác nhân liên kết hóa học mà có thể liên kết với khung chính silica và kẹp phức kim loại. Phương pháp này được sử dụng nhiều để điều chế các nanocomposite của gel khí silica hoặc xerogel. Sau khi gel được sấy, nanocomposite thu được bao gồm một gel khí có các ion hoặc nguyên tử kim loại phân tán đồng dạng (bằng nguyên tử) trên toàn bộ vật liệu. Xử lý post nhiệt tạo ra các hạt kim loại kích cỡ nano bên trong matrix gel khí. Các composite như vậy có thể có rất nhiều ứng dụng. Một ví dụ là việc sử dụng chúng như là chất xúc tác cho các phản ứng pha khí của cấu trúc nano.

Sự thấm pha bay hơi thông qua mạng lỗ rỗ mở của các gel khí cung cấp một phương pháp khác để tạo ra nhiều dạng khác nhau của các nanocomposite nền gel khí. Hầu như bất cứ hợp chất nào cũng có thể lắng đọng đồng dạng trên toàn bộ gel khí. Thực tế là, các vật liệu hấp thụ trong các gel khí silica có thể được biến đổi thành các pha rắn bằng phân ly hóa học hoặc phân ly nhiệt. Điều tương tự cũng đúng đối với các vật liệu có cấu trúc bên trong xốp, ví dụ như zeolite. Các lỗ xốp kích cỡ nano bên trong các

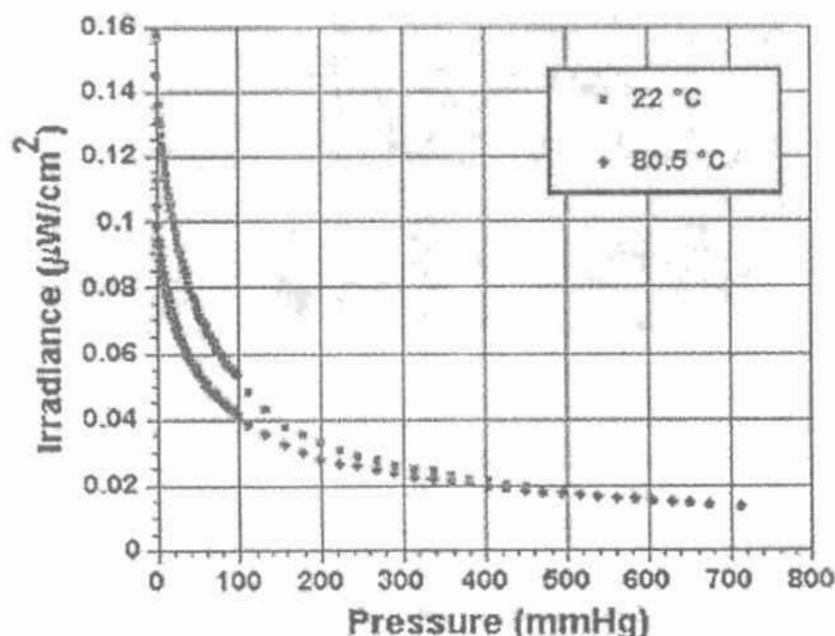


Hình2. 4. (a) Vi cấu trúc của pha nanocomposite kết bao do gel khí. (b) ảnh trái là ba miếng nanocomposite cho thấy các mẫu gel khí silica mà đã được phủ bằng các hạt nano silicon bằng các phương pháp bay hơi hóa học. Các composite phát ra ánh sáng đỏ khi bị kích thích bằng tia cực tím. ảnh bên phải của sáu miếng nanocomposite điều chế bằng cách bổ sung muối kim loại hoặc các hợp chất khác vào sol trước khi gelatin hóa. Chúng có màu sắc khác nhau phụ thuộc vào loại kim loại có mặt. Gel khí màu xanh thẫm chứa nickel; màu xanh nhạt chứa đồng; màu đen chứa carbon và sắt; màu vàng chứa oxide sắt.

chất chủ xốp này có thể được sử dụng để lắng đọng pha thứ hai bằng thấm pha hóa học hoặc bay hơi và bằng phân ly nhiệt. Gần đây, các nanotube carbon vách đơn đã được lắng đọng bên trong các lỗ rỗ của zeolite tạo ra vật liệu nanocomposite có những tính chất có một không hai, ví dụ như tính siêu dẫn Một số ví dụ về nanocomposite (Hình 2. 4) đã được chế tạo bên ngoài các matrix gel khí nền silica là:

Các composite gel khí/ carbon silica: Các composite này có thể được chế tạo bằng cách phân ly các khí hydrocarbon ở nhiệt độ cao. Cấu trúc mịn của các gel khí cho phép sự phân ly diễn ra ở nhiệt độ thấp (200-450°C). Đã quan sát thấy việc tải carbon từ 1%- 800%. Việc lắng đọng carbon là đồng nhất trên toàn chất nền ở phần tải thấp hơn, nhưng ở phần tải cao hơn, carbon bắt đầu định vị tại bề mặt bên ngoài của composite. Các nanocomposite này có các tính chất rất đáng chú ý, ví dụ như tính dẫn điện (bên trên mức tải nhất định) và độ bền cơ học cao hơn liên quan đến gel khí.

Các composite gel khí/ silicon silica: Việc phân ly nhiệt các loại silane hữu cơ khác nhau trên gel khí silica tạo thành lắng đọng của silicon nguyên tố. Trong trường hợp này việc phân ly nhanh chóng tiền chất silane dẫn tới lắng đọng gần bề mặt bên ngoài của chất nền gel khí. Nanocomposite chứa các hạt silicon có đường kính 20- 30 nm có hiện tượng phát sáng quang hóa mạnh có thể nhìn thấy được ở 600 nm.



Hình 2. 5: Cường độ phát sáng quang hóa (chiếu xạ) đối lập với áp lực oxy (nồng độ tạo ra đồ thị không đổi) ở hai mức nhiệt độ được đo bằng sensor nguyên mẫu làm từ gel khí silica. Cường độ phát sáng quang hóa tỷ lệ nghịch với lượng khí oxy trong gel khí. Việc tôi phát sáng quang hóa bằng oxy được quan sát thấy trong nhiều vật liệu phát quang

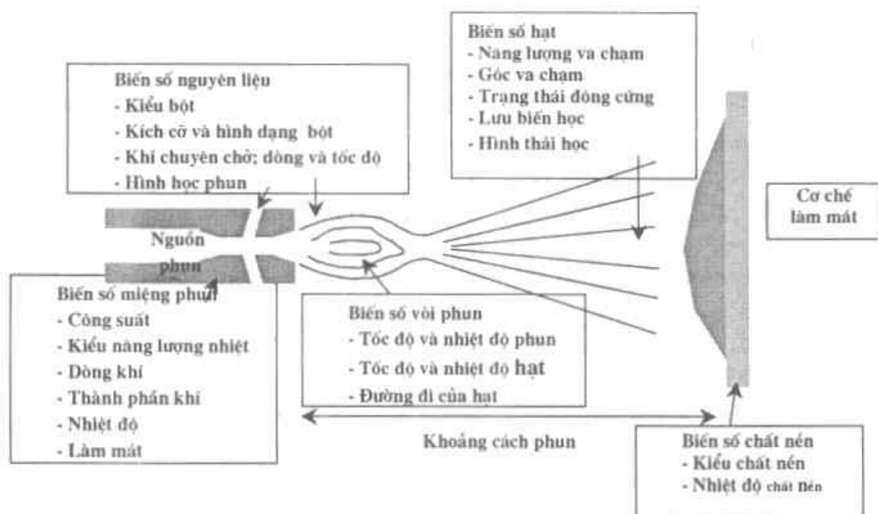
Các composite gel khí/kim loại chuyển tiếp: Các phức kim loại chuyển tiếp/ hữu cơ có thể được sử dụng để lắng đọng các hợp chất kim loại một cách đồng dạng thông qua thể tích gel khí. Các hợp chất có thể được phân ly bằng nhiệt thành các kim loại gốc của chúng. Các composite trung gian này, do bản chất phân tán của pha kim loại vì vậy độ phản ứng của chúng cao, có thể chuyển tiếp thành các oxide kim loại, sulfide hoặc halide. Việc tải của pha kim loại có thể được thay đổi bằng các bước lắng đọng lặp đi lặp lại. Các nanocomposite chứa tinh thể của các loại kim loại mong muốn có kích cỡ đường kính trong khoảng 5-100 nm.

Cấu trúc hóa học của khung chính silica (hoặc oxide khác) của gel khí cũng có thể dễ dàng được biến đổi. Ví dụ như, bề mặt gel khí silica có thể khử từng phần bằng hydrogen. Composite thu được có lớp bề mặt bên trong mỏng của silica thiếu oxy (SiO_x). Vật liệu này có hiện tượng phát sáng quang hóa mạnh có thể nhìn thấy được tại 490- 500 nm khi được kích thích bằng tia cực tím (330 nm). Việc xử lý hóa học sử dụng để thay đổi đặc trưng bề mặt của gel khí không làm thay đổi hình dáng vật lý hay độ trong suốt quang học của cấu trúc ban đầu. Composite này là cơ sở cho sensor oxy quang gel khí (Hình 2. 5), dựa trên hiệu ứng là cường độ của phát sáng quang hóa liên quan trực tiếp tới nồng độ oxy trong nanocomposite.

II.3. Nanocomposite chế tạo bằng tổng hợp phun nhiệt

Xử lý phun nhiệt là một phương pháp đã được chứng minh thích hợp về mặt thương mại cho việc xử lý lớp phủ cấu trúc nano. Phương pháp phun nhiệt là hiệu quả do bột tinh thể nano kết tụ được đốt nóng, được làm lạnh nhanh dựa vào chất nền và được tôi nhanh trong bước tách biệt từng giai đoạn. Việc đốt nóng và đông cứng nhanh này giúp duy trì pha tinh thể nano và thậm chí cả cấu trúc vô định hình. Việc duy trì cấu trúc tinh thể nano dẫn tới tính chịu mài mòn được nâng cao, có độ cứng hơn, và đôi khi làm giảm hệ số ma sát khi so sánh với lớp phủ thông thường.

Hình 2.6 là cách xử lý phun nhiệt phổ biến. Để tạo thành bột nguyên liệu, các bột thông thường được nghiền lạnh thu được cấu trúc tinh thể nano. Dưới các điều kiện thích hợp, ví dụ như Fe được hợp kim hóa với Al, kết tủa hình thành, và những chất kết tủa này làm ổn định cấu trúc hạt kích thước nano tới 75 % ở nhiệt độ nóng chảy của kim loại tinh khiết. Các kim loại tinh khiết (trừ aluminum) cần thiết phải hợp kim hóa phần nào trước khi cấu trúc tinh thể nano ổn định tại nhiệt độ cao . Đối với WC/Co, Cr_3Cr_2/NiCr, các hạt cứng bị vỡ thành các hạt kích cỡ nano và chúng được gắn trong chất liên kết. Các hệ khác cũng được nghiền để phun nhiệt, ví dụ như thép và NiCr/Cr_3C_2. Trong tất cả các trường hợp đều bị nhiễm bẩn nitrogen hoặc oxygen.



Hình2. 6. Sơ đồ quá trình phun nhiệt chung, cho thấy các thông số khác nhau sử dụng. Số lượng các lớp phủ (ghép nối/liên kết với chất nền, vi cấu trúc của lớp phủ, độ cứng, độ bền chống mài mòn...) bị ảnh hưởng bởi vùng tham số đa chiều.

Các bột kích thước nano được điều chế bằng nhiều phương pháp khác nhau cần phải được kết tụ để các hạt có kích thước đều 50 nm bằng cách đưa vào trong súng phun nhiệt. Không giống như việc nung kết ceramic, việc kết tụ này không ngăn chặn sự cô đặc hoàn toàn. Sự phân bố kích cỡ hạt khá hẹp đảm bảo cho việc đốt nóng đồng dạng. Nguyên liệu tinh thể nano thông thường được đưa vào từ bên trong (bên trong miệng phun (torch), nhưng bột có thể đưa vào từ bên ngoài. Kiểu ngọn lửa và kiểu phun tạo ra phụ thuộc vào phương pháp phun nhiệt, và trong từng phương pháp các thông số khí đốt nóng và dòng khí có thể điều chỉnh vận tốc và nhiệt độ. Nhiệt độ và vận tốc, kết hợp với khoảng cách phun (khoảng cách từ phía cuối của miệng phun tới chất nền) điều chỉnh nhiệt độ mà bột đạt tới. Sự va chạm liên tục của các hạt trong trạng thái nóng chảy hoặc trạng thái nhớt trên chất nền hoặc trên các lớp được lắng đọng trước đó của vật liệu tạo thành lớp phủ.

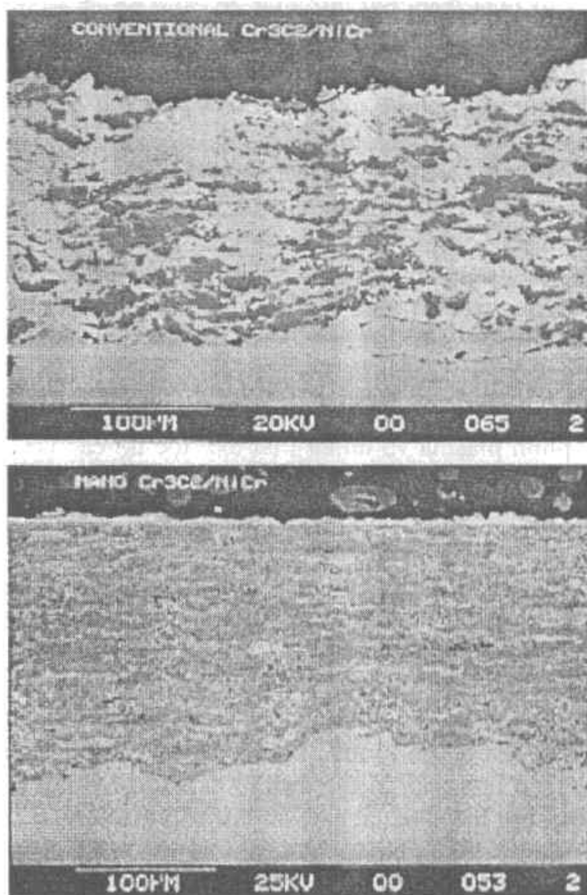
Khả năng duy trì cấu trúc tinh thể nano trong khi xử lý và trong lúc gia cố là tới hạn để nâng cao tính chất của nó. Do nó là vi cấu trúc kích thước nano khiến nó có những tính chất đáng chú ý. Một số thông số là tới hạn: (a) Độ ổn định nhiệt của các bột kết tụ: các vật liệu tinh thể nano

có thể trải qua sự phát triển hạt tại nhiệt độ dưới nhiệt độ quan sát thấy đối với các vật liệu thông thường. Diện tích bề mặt rộng kiểm soát sự phát triển này. (b) Mức độ nóng chảy khi phun: nó có thể được điều chỉnh bằng khoảng cách phun, nhiệt độ của tia và tốc độ của tia, và các thông số tối ưu được xác định chủ yếu bằng thực nghiệm. (c) tốc độ làm lạnh: tốc độ làm lạnh cao dẫn tới việc tạo nhân cao và sự phát triển hạt chậm, điều này thúc đẩy sự hình thành của các hạt tinh thể nano. Các hệ mà có khuynh hướng duy trì cấu trúc tinh thể nano của chúng thậm chí tại nhiệt độ cao dễ bị tạp chất hoặc pha thứ hai mà làm ổn định cấu trúc hạt. Ví dụ như, việc nghiền lạnh thường tạo ra các hạt kích thước nano (oxide, nitride hoặc oxynitride) cố định ranh giới hạt. Bên cạnh đó, sự lẫn tạp chất đáng kể hoặc các nguyên tử chất tan dư tại ranh giới hạt cũng làm hạn chế sự phát triển hạt.

Việc xử lý phun plasma và nhiên liệu oxy tốc độ cao (HVOF) là các phương pháp phun nhiệt được sử dụng rộng rãi nhất để chế tạo lớp phủ tinh thể nano và lớp phủ nanocomposite. Trong phương pháp phun plasma, hồ quang điện được sử dụng để ion hóa khí trơ tạo ra tia plasma nhiệt, năng lượng cao có nhiệt độ khí và tốc độ xấp xỉ 11000 K và 2000 ms^{-1}. Việc phun plasma chân không và phun plasma áp suất thấp đã được sử dụng để xử lý hiệu quả lớp phủ WC/Co nanocomposite. Việc sử dụng HVOF đòi hỏi buồng đốt trong ở đó nhiên liệu (hydro, propylene, acetylene, propane) được đốt cháy khi có oxy hoặc không khí (HVAF). Tốc độ của hạt là lớn hơn 800 ms^{-1} thu được khi phun plasma, và năng lượng nhiệt là thấp hơn (nó có thể đạt 3000 K), điều này làm giảm sự tăng nhiệt và bay hơi hạt. Tốc độ cao và nhiệt độ thấp khiến sự bám dính mạnh hơn và lớp phủ đồng nhất hơn có hàm lượng oxide thấp hơn.

Lớp phủ WC/Co đang được quan tâm đặc biệt do chúng luôn có tính chất chống mài mòn tốt. Cấu trúc nano làm tăng thêm độ bền mài mòn và làm giảm hệ số ma sát. Tuy nhiên, lớp phủ WC/Co phun bằng nhiệt không phải lúc nào cũng có được những tính chất cải tiến. Lớp phủ WC/Co được phun thông qua HVOF có độ bền mài mòn giảm do sự phân ly của pha carbide trong khi phun. Các bột cấu trúc nano đạt tới nhiệt độ cao hơn gần 500°C so với các bột cấu trúc thông thường. Tuy nhiên, việc phun plasma chân không khiến lớp phủ có độ bền mài mòn tăng đáng kể và hệ số ma sát thấp hơn, đó là vì môi trường Ar ngăn chặn sự oxi hóa của pha carbide.

Các composite Cr_3C_2/NiCr cũng được sử dụng trong các ứng dụng ở đó đòi hỏi phải có độ bền mài mòn, nhưng chúng có ưu thế phụ hơn cả WC/Co, đó là tính chống ăn mòn tuyệt vời. Cấu trúc nano của các lớp phủ này cũng làm tăng tính chống xước và độ cứng, cũng như là làm giảm hệ số ma sát.



Hình2. 7. Vi cấu trúc của lớp phủ Cr_3C_2/NiCr phun nhiệt. Ảnh bên dưới là lớp phủ thông thường và ảnh bên trên là vi cấu trúc nanocomposite. Có thể quan sát thấy vi cấu trúc đồng dạng, dày đặc trong lớp phủ cấu trúc nano khi so sánh với vi cấu trúc không đồng nhất của lớp phủ thông thường.

Tính đồng nhất của các cấu trúc này được nâng cao cũng như là mật độ của các hạt Cr_2O_3 cao (hình thành do sự oxy hóa trong khi xử lý phun nhiệt) khi so sánh với các vật liệu thông thường, khiến các tính chất được cải tiến. Hình 2.7 là một ví dụ về tính đồng nhất cải tiến của lớp phủ cấu trúc nano. Các ceramic như alumina/titania và zirconia cũng đã được phun bằng nhiệt, và các bột cấu trúc nano có kích thước hạt cuối cùng submicron trong lớp phủ. Điểm mấu chốt để thu được các tính chất tuyệt vời là phải giảm thiểu mức độ nóng chảy để duy trì cấu trúc nano trong lớp phủ cuối cùng. Mặt khác, sự biến dạng đáng kể hoặc tiếng va chạm

của các hạt đảm bảo sự tiếp xúc bề mặt rộng giữa các hạt. Vì vậy, một số hạt nóng chảy bổ sung tốt cho lớp phủ liên tục, tạo ra chất lượng tốt.

III. Vật liệu lai chức năng

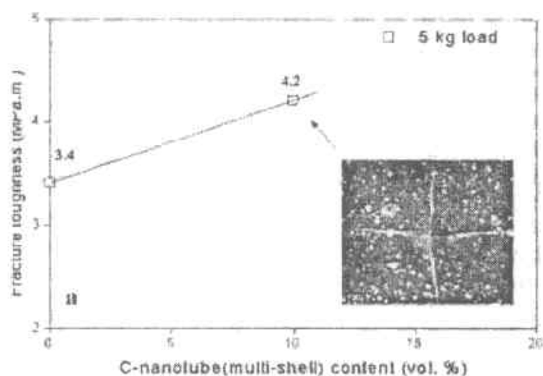
III.1. Nanocomposit nền kim loại lai cacbonnanotube

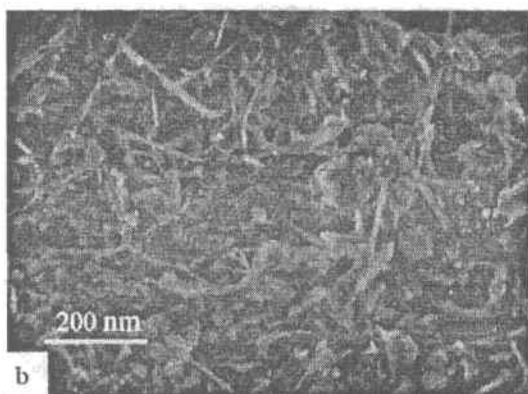
Tính chất cơ học của carbon nanotube là rất đáng chú ý, do nanotube được coi như là sợi carbon cơ bản (ultimate carbon fibre) được chế tạo cho đến nay. Ứng dụng quan trọng nhất của nanotube, dựa trên tính chất cơ học của chúng, đó là được dùng như chất gia cường trong vật liệu composite. Ở đây, chúng ta thảo luận ngắn gọn một số phát triển liên quan đến nanotube composite nền ceramic/ kim loại- matrix. Chất gia cường nanotube có khả năng làm tăng độ bền chống gãy của composite bằng hấp thụ năng lượng thông qua đặc tính đàn hồi linh hoạt cao của chúng trong khi biến dạng, điều này đặc biệt quan trọng đối với các composit nền ceramic lai cacbon nanotube. Các ứng dụng có thể dùng trong vỏ bọc sắt (armor) hạng nhẹ hoặc lớp phủ ceramic dẫn, bền. Độ bền chống gãy tăng lên 10% đã được quan sát thấy trong ceramic composite SiC nanotube/ tinh thể nano chế tạo bằng phương pháp ép nóng tại 2273 K (25 MPa trong Ar trong 1 giờ).

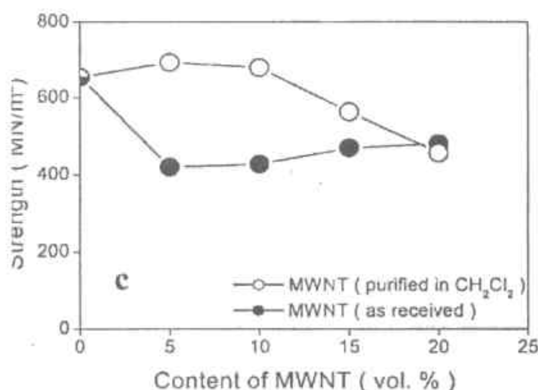
Bột ceramic kích thước nano có carbon nanotube có thể tạo ra composite ceramic-matrix đậm đặc có tính chất cơ học cải tiến. Độ bền và độ bền chống gãy của α-alumina ép nóng là cao hơn nhiều so với của alumina đa tinh thể kích thước hạt thông thường. Việc bổ sung carbon nanotube vào alumina khiến composite có trọng lượng nhẹ và có độ bền và độ bền chống gãy thậm chí tốt hơn (Hình 2. 8). Tính chất cơ học của các composite như vậy phụ thuộc mạnh vào phương pháp xử lý và việc xử lý bề mặt của carbon nanotube. Alumina nung kết có độ bền, độ cứng và độ bền chống gãy cao. Một triển vọng thú vị cũng như là thách thức trong xử lý đó là việc hợp nhất carbon nanotube vào trong composite alumina-matrix để nâng cao những tính chất này. Alumina matrix composite (pha γ) có 5-20 % thể tích MWNT (nanotube đa thành) đã được chế tạo. Bột alumina pha γ được chuyển hóa thành alumina α (có kích thước hạt trung bình gần 60 nm) trong khi nung kết tại 1300°C. MWNT bị oxy hóa nhẹ tại 640°C trong không khí, giúp loại bỏ vật liệu carbon mất trật tự và giúp dễ dàng phân tán nanotube hơn. Hỗn hợp alumina-MWNT được phân tán trong các dung môi hữu cơ thông qua siêu âm, sấy và sau đó nung kết bằng ép nóng trong khuôn rập graphite ở nhiệt độ 1300°C và áp suất 60 MPa. Cấu trúc của MWNT vẫn như tại thời điểm trước và sau khi xử lý mà không quan sát thấy bất cứ sự thoái biến nào. Mật độ của composite nung kết >97 % so với mật độ trên lý thuyết.

Độ bền xuyên tâm của composite alumina- MWNT với hàm lượng MWNT khác nhau cho thấy sự cải thiện rất tốt độ bền chống gãy khi bổ sung nanotube. Alumina khối sản xuất từ hạt nano có độ bền 654 MPa, so sánh với độ bền tiêu biểu là 200- 350 MPa của alumina khối nung kết, thậm chí có thể so sánh với độ bền đã công bố của alumina đơn tinh thể (sapphire) là 350- 1000 MPa. Bằng việc bổ sung các nanotube tinh khiết, phân tán tốt, trước tiên độ bền tăng lên tại thể tích MWNT 5 % và 10 % và sau đó giảm xuống khi phần trăm thể tích của MWNT cao hơn. Độ bền chống gãy của composite alumina khối và composite alumina/ MWNT cho thấy rằng, đối với composite có 5 % MWNT, độ bền chống gãy tăng lên khoảng 25 % tới khoảng 5,1 MPa√m. Giá trị độ bền chống gãy này là cao hơn so với giá trị đã công bố của alumina đơn tinh thể (sapphire) và alumina đa tinh thể. Độ cứng của composite phụ thuộc vào việc nanotube phân tán tốt như thế nào trong matrix và bề mặt nanotube được cải biến như thế nào (bằng các nhóm chức thông qua oxy hóa) tạo ra các neo (anchor) tới matrix. Đối với giá trị tốt nhất, độ cứng Vickers là 20,4 GPa khi so sánh với 18,4 GPa của alumina khối. Từ khuynh hướng chung trong các kết quả của một số công bố xuất bản gần đây, độ bền và độ bền chống gãy của cấu trúc khối được ép nóng của bột ceramic pha nano là cao hơn nhiều so với độ bền và độ bền chống gãy của ceramic đa tinh thể thông thường. Việc bổ sung một lượng nhỏ nanotube vào ceramic pha nano để tạo ra nanocomposite đậm đặc đã nâng cao độ bền xuyên tâm và độ bền chống gãy. Tuy nhiên, sự cải tiến thực sự diễn ra khi nanotube đã được tinh chế và được phân tán tốt trong matrix, vì những khối kết tụ lớn không những tạo nên những khuyết tật macro trong cấu trúc, mà những khuyết tật này còn dẫn tới dễ bị đứt gãy và độ bền kém hơn. Việc ép nóng trong chân không cũng loại bỏ các khí có trong hỗn hợp bột composite, giúp ngăn chặn sự hình thành ứng suất dư và không cho độ bền giảm xuống. Những cải tiến trong xử lý này cho thấy các composite alumina/ MWNT pha nano có nhiều triển vọng cho các vật liệu trọng lượng nhẹ, độ bền cao và độ bền chống gãy cao trong các ứng dụng như vỏ bọc (body armor) chịu va đập.

Người ta nhận thấy rằng carbon nanotube khiến kết cấu của các composite có những tính chất khác thường. Composite kim loại- matrix, như đã thảo luận từ trước, là lĩnh vực mới của vật liệu tiên tiến, thông thường phương pháp chế tạo pha lỏng là hiệu quả bởi quá trình xử lý đơn giản. Nếu carbon nanotube có thể giữ được ổn định bên trong một số matrix kim loại độ bền cao thích hợp thì có thể thu được các nanocomposite đáng chú ý. Phương pháp hóa rắn nhanh cho phép mở rộng mức độ hợp kim hóa và có vi cấu trúc tinh khiết hơn, điều này có thể nâng cao tính chất vật lý và tính chất cơ học. Bên cạnh đó, việc xử lý hóa rắn nhanh có thể giúp các carbon nanotube tồn tại được sau khi



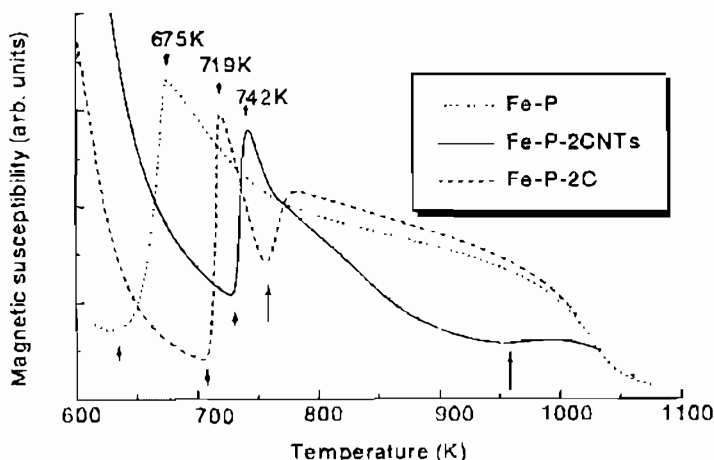




Hình2. 8. (a) Độ bền chống gãy của nanocomposite alumina/ nanotube đa vách khi so sánh với alumina pha nano nung kết. Hình nhỏ ở (a) cho thấy vết lõm và vết nứt thu được. Hình b là vi cấu trúc của nanocomposite. Hình c là độ bền xuyên tâm của alumina-matrix nanotube composite được ép nóng trong Ar tại nhiệt độ 1300°C và 60 MPa trong 1 h và chứa số lượng MWNT khác nhau.

xử lý do có thể làm chủ được giai đoạn nóng chảy, đây là vấn đề quan trọng nhất được giải quyết trong việc chế tạo composite gia cường bằng nanotube. Việc xử lý hóa rắn nhanh đã thu được các tổng hợp thành công nanocomposite thủy tinh kim loại nanotube/$Fe_{80}P_{20}$. Các tính chất của chúng cho thấy rằng việc bổ sung nanotube làm cải thiện tính bền nhiệt của matrix thủy tinh rất nhiều và làm tăng điện trở suất tại nhiệt độ thấp khoảng 70 % (Hình 2. 9; Bảng 2). Năng lượng kích hoạt của việc kết tinh nanotube composite cao hơn so với của thủy tinh kim loại $Fe_{80}P_{20}$ và của thủy tinh kim loại chứa 2 % carbon. Căn cứ vào phân tích từ nhiệt (MTA) thì nhiệt độ bắt đầu (onset temperature) của việc kết tinh nanotube composite là cao hơn gần 100 K so với của thủy tinh ban đầu.

III.2. Nano composit chức năng kích thước nhỏ



Hình2. 9. Độ cảm từ đối lập với nhiệt độ đối với nhiều loại hợp kim vô định hình khác nhau trong xử lý nhiệt không đẳng nhiệt. Nhiệt độ ở phía cuối của việc chuyển tiếp đầu tiên được biểu thị. Đỉnh thứ nhất trong biểu đồ tương ứng với quá trình kết tinh dầu tiên Nhiệt độ bắt đầu kết tinh đối với Fe/P/2% CNTs vô định hình cao hơn khoảng 100 K so với nhiệt độ bắt đầu của hợp kim Fe/P ở cùng công suất nhiệt.

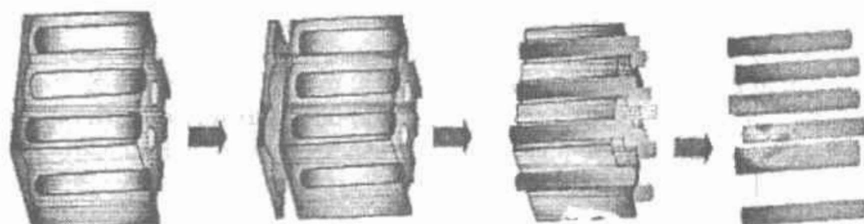
Những năm gần đây người ta chú trọng đến việc chế tạo cấu trúc nano dị thể mà có thể phục vụ cho vật liệu đa chức năng và về cơ bản đáp ứng những yêu cầu của nanocomposite chức năng. Chúng không thuộc phạm vi nanocomposite khối, nhưng chúng sẽ có những ứng dụng quan trọng như là cảm biến kích thước nano, các thiết bị nano điện và quang, máy dò nano, hệ thống điện cơ học nano, chất gia cường đặc biệt và môi trường truyền thuốc. Người ta đang quan tâm đặc biệt đến hệ vật liệu

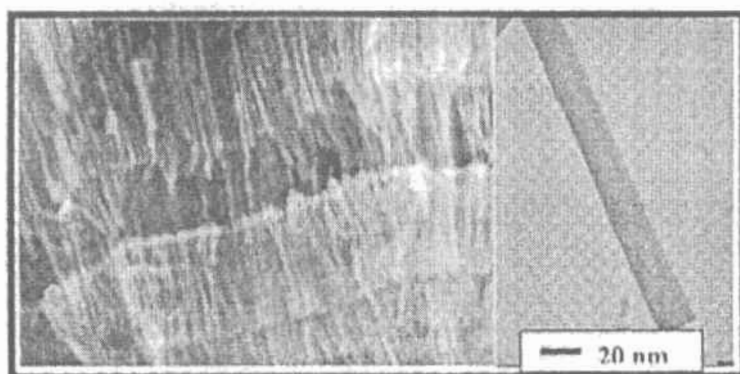
dạng lớp trong đó các lớp nguyên tử của các thành phần vật liệu khác nhau (ví dụ như graphite, dichalcogenide, clay...) có thể được gắn vào trong nhiều hình học khác nhau (geometries) ở kích thước nano. Một số mẫu tiêu biểu được mô tả dưới đây là các endohedral fullerene (hệ kim loại/carbon), carbon nanotube độn, các cấu trúc nano boron/ carbon/ nitrogen và những cáp đồng trục kích thước nano từ nhiều loại vật liệu dạng lớp.

Bảng 2. Nhiệt độ bắt đầu tại công suất nhiệt là 5 K min^{-1} và năng lượng kích hoạt kết tinh đối với các vật liệu nanocomposite thủy tinh kim loại vô định hình khác nhauchứa carbon (C) và Carbon Nanotube (CNTs)

Vật liệu	Năng lượng kích hoạt (kJ mol^{-1})	Nhiệt độ bắt đầu (MTA, K)
Fe/P	354,0 ± 0	630
Fe/P/2C	460,9 ± 29,8	709
Fe/P/2CNTs	574,1 ± 35,4	729

Vậy những phương thức tổng hợp khác nhau nhằm chế tạo những cấu trúc composite kích thước nano là gì? Một ý tưởng đơn giản mà hiệu quả là dùng cách thấm thường được sử dụng trong composite khối để tạo ra các vật liệu dị thể. Tại kích thước nano, vấn đề này không đáng kể, đặc biệt là nếu quá trình xảy ra thông qua lọc chất lỏng hoặc pha nóng chảy trong đó pha lọc có độ nhớt cao. Một ví dụ điển hình của cấu trúc nanocomposite như vậy là nanotube và sợi nano được gắn vào các khuôn alumina xốp. Khuôn alumina xốp có thể được điều chế bằng cách xử lý anôt kim loại Al trong dung môi axit và có thể tạo ra được các khuôn có những lỗ rỗ thẳng ngẫu nhiên có đường kính từ 20- 50 nm và có chiều dài vài micromet và xuyên qua bề dày của khuôn alumina. Khi các khuôn có các lỗ rỗ được chuẩn bị xong, chúng có thể được lấp đầy (thông qua lắng đọng điện hóa) bằng các sợi nano (như Au, Co... Hình 2. 10) bằng cách thay đổi những điều kiện điện hóa và đưa các dung môi chứa kim loại vào trong điện cực. Cấu trúc của các sợi kim loại có thể được điều chỉnh (vô định hình hoặc tinh thể) bằng cách thay đổi các điều kiện lắng đọng điện hóa. Sự khác biệt dễ nhận thấy giữa sợi nano điều chế bằng các phương pháp khác và sợi nano điều chế bằng cách tổng hợp dựa trên khuôn là phương pháp thứ hai có khả năng tạo ra các sợi nano riêng lẻ chia tách tốt có đường kính có thể điều chỉnh được. Những cấu trúc như carbon nanotube cũng có thể được lắng đọng trong các lỗ rỗ mà được xác định đặc điểm bằng các khuôn như vậy, bằng việc thấm các tiền chất hydrocarbon khí (ví dụ như acetylene, benzene) và tiếp theo là ủ.



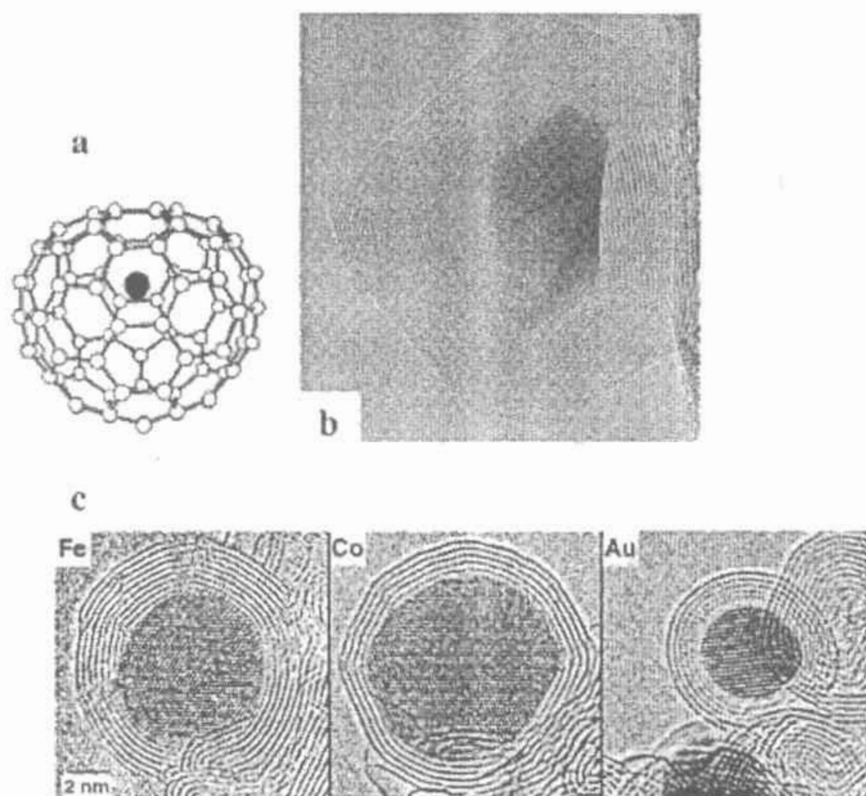


Hình 2. 10. Sợi nano phát triển trong khuôn alumina. Sơ đồ trên cho thấy các lỗ rỗ trong khuôn alumina anode lỗ thẳng được lấp đầy bằng kết tủa điện phân như thế nào. SEM của khuôn lấp bằng sợi nano Co được trình bày trong ảnh ở dưới; một sợi nano riêng rẽ được lấy ra từ khuôn (bên phải).

Những phương pháp điện hóa để xử lý vật liệu (từ các sợi dị hướng cao bên trong các khuôn xốp tới những nanocomposite màng mỏng phân tán hạt) tạo ra một phương pháp thay thế tuyệt vời cho lắng đọng pha bay hơi và phản ứng trạng thái rắn để tổng hợp vật liệu nano và nanocomposite. Ưu điểm chính của những phương pháp này là kiểm soát việc xử lý để điều chỉnh kích thước và thành phần. Nhược điểm chính của chúng chủ yếu là độ kết tinh kém (xử lý lắng đọng nhiệt độ thấp) và nhiễm bẩn các tạp chất từ dung dịch điện hóa.

III.3. Nanocomposit kết bao

Ở đây chúng ta đề cập đến cách chế tạo và mô tả tính chất của các cấu trúc nano nền carbon/ kim loại composite (các hệ bao gồm kết hợp giữa vật liệu dạng lớp và pha rắn, mà đã được một số nhóm nghiên cứu trong những năm gần đây). Đây là các hệ nanocomposite khác thường có nhiều triển vọng cho rất nhiều ứng dụng đáng chú ý.

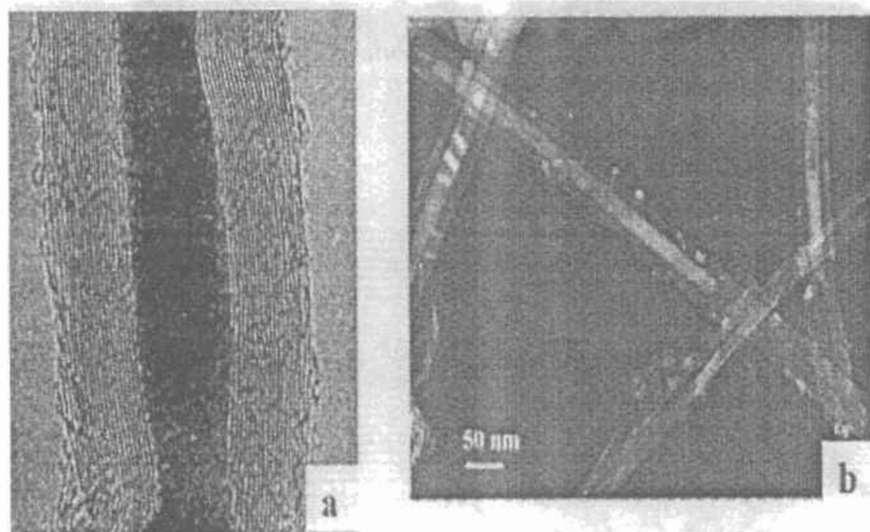


Hình2. 11. (a) Sơ đồ của endohedral fullerene. Mẫu cấu trúc của nguyên tử La trong fullenren C_{82}. (b) Hạt nano được kết bao của lanthanum carbide bên trong hạt carbon đa diện (đường kính xấp xỉ 50 nm) sinh ra khi phóng điện hồ quang bằng điện cực composite carbon/La. (c) Hạt nano kết bao của kim loại (Fe, Co, Au) trong các lớp graphite hình cầu (carbon onions). Các cấu trúc này được tạo ra do chiếu xạ điện tử muội than carbon có chứa các kim loại đó.

Những cấu trúc kim loại/ graphite kết bao graphite là các hệ rất đáng chú ý, và sự tạo thành các hệ nano kim loại/ carbon đòi hỏi sự hiểu biết về tương tác giữa các nguyên tử kim loại và mạng graphite. Việc nghiên cứu thực nghiệm về đặc tính của các nguyên tử kim loại riêng rẽ trong môi trường graphite là rất khó và chỉ thành công trong một số trường hợp. Năm 1993 Ruoff và cộng sự đã thực hiện các thí nghiệm phóng điện carbon-hồ quang sử dụng anôt C được lấp đầy bằng các kim loại và carbide kim loại và thu được carbon nanotube và các hạt nano carbon đa diện có chứa cả kim loại kết bao cũng như là carbide kim loại. Các hạt graphite đa diện thông thường có lõi rỗng và lõi này được tạo hình bằng mặt bên ngoài của hạt, và các hạt nano kim loại có thể dễ dàng lấp đầy

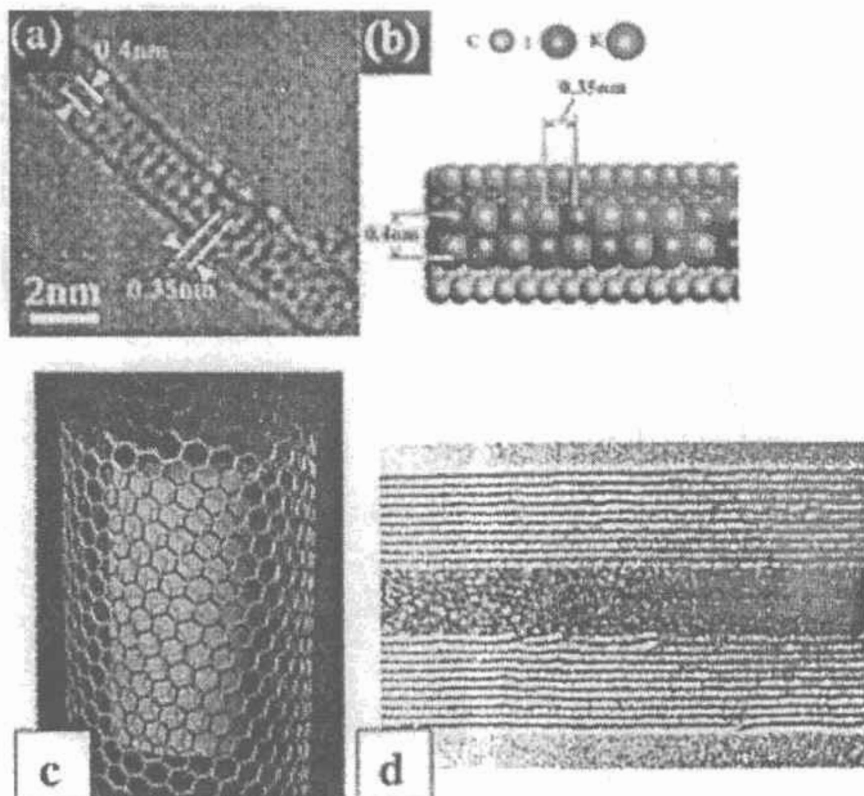
các lõi này trong khi hình thành (Hình 2. 11). Các bề mặt kim loại được mong đợi hoạt động như là những vị trí tạo nhân đối với graphite carbon bao quanh. Xu hướng mong muốn của các sợi graphite có từ trước là bao phủ xung quanh các tinh thể nano kim loại và kết thúc bằng việc làm bão hòa tất cả các liên kết carbon. Tính chất của các tinh thể kim loại kết bao là chủ đề chính của rất nhiều nghiên cứu thí nghiệm. Tinh thể kim loại sắt từ phủ graphite phải có mối ghép (coupling) từ khử mà phụ thuộc vào độ dày của vỏ graphite, có các ứng dụng triển vọng trong các môi trường ghi từ. Guerret-Piecourt và cộng sự đã cố gắng tìm những nguyên tắc chung liên quan đến bản chất và cấu trúc của vật liệu độn, đối với việc độn hiệu quả của nanotube tạo thành thông qua phương pháp điện hồ quang (Hình2 12). Một số kim loại/ hoặc hợp chất của chúng đã được kết bao trong các khung carbon và đã được nghiên cứu; ví dụ như Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pd, Sn, Ta, W, Gd, Dy, và Yb. Trong các thí nghiệm sau này, tác giả đã tìm cách lấp đầy cấu trúc nano carbon rỗng bởi các cấu trúc bán dẫn như Se, S, Sb và Gb bằng cách xử lý tương tự. Lưu huỳnh S, được coi là tạp chất trong carbon, nhưng nó đóng vai trò chính trong việc tạo thành có hiệu quả cấu trúc carbon nanotube/ hạt nano. Phương pháp trên đã khiến nó có thể kết bao nhiều loại tinh thể nano carbide (LaC_2, YC_2, CeC_2, Gd_2C_3, TiC, V_4C_3, ZrC, TaC, MoC, NbC, HfC). Với các kim loại nguyên chất như Fe, Ni, hoặc Co mà tương tác mạnh với carbon, việc kết bao các sợi nano bên trong nanotube gặp phải khó khăn. Tuy nhiên, các thí nghiệm đã cho thấy rằng các hạt nano giống onion (onion-like) của các cụm carbon chứa kim loại có thể được chế tạo khá dễ dàng bằng phương pháp hồ quang. Ở đây kim loại hoặc kết bao carbide kim loại được bảo vệ bằng lớp phủ C, lớp này bảo vệ các hạt kim loại từ không bị oxy hóa khi để trong môi trường và vẫn giữ được tính chất từ của nó. Cần chú ý rằng các carbide kim loại chịu nhiệt có điểm sôi cao như TaC, NbC và MoC, mà có sự chuyển hóa siêu dẫn tại nhiệt độ thấp, đã được đưa vào trong nanotube và hạt nano graphite. Phép đo độ cảm từ khối của TaC, MoC và NbC cho thấy độ nhạy đảo từ và việc chuyển hóa siêu dẫn lần lượt giữa 10 K và 14 K. Cấu trúc và trạng thái của các cấu trúc nano kết bao này ảnh hưởng đến tính chất vật lý của chúng; ví dụ như độ hụt trong các thông số mạng đối với cấu trúc kết bao MoC (fcc) lại làm giảm Tc khoảng 3,8 K. Hạt nano hợp kim từ (ví dụ như FeCo) kết bao trong các lớp carbon cũng có thể được chế tạo trong bộ điện kháng mỏ hàn (torch reactor) tần số radio, và acetylene được dùng để tạo ra nhiều loại hạt phủ carbon. Việc dát mỏng carbon cung cấp một số chức năng cho các hạt nano mà có tính dị hướng tinh thể từ và độ từ hóa bão hòa cao (khiến chúng có giá trị như các vật liệu từ mềm). Các chức năng này bao gồm chống oxy hóa, ngăn chặn sự tăng trưởng và kết tụ hạt trong khi phát triển, bảo vệ các tương tác từ giữa các hạt, và thậm

chỉ làm giảm hao hụt dòng xoáy trong các môi trường tần số cao. Phương pháp này có thể dễ dàng tạo ra các kích cỡ hạt ở bất cứ đâu từ 5 tới 50 nm. Những phương pháp khác ví dụ như hồ quang vonfram, hồ quang thổi (blow arc), việc tạo ra hồ quang điện, có thể được sử dụng để kết bao cấu trúc nano có kích thước tương tự.



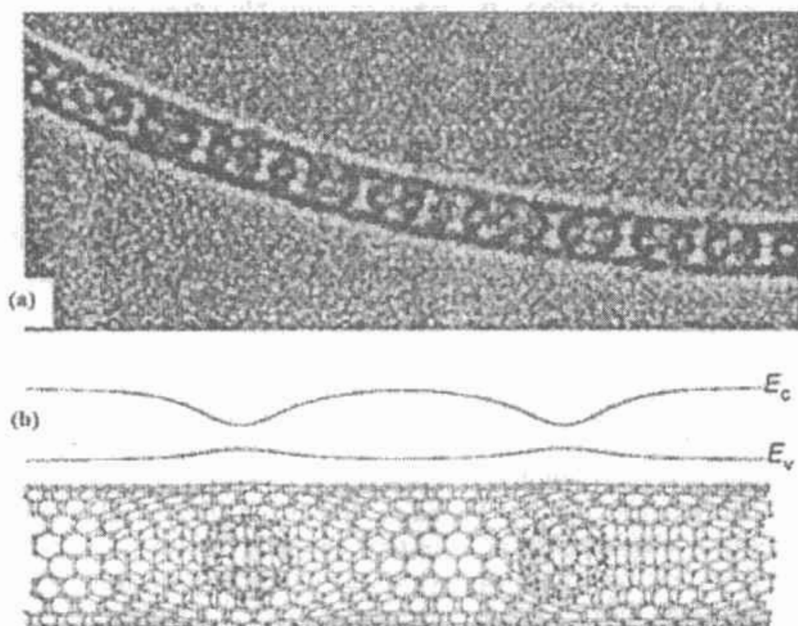
Hình 2. 12. TEM phân giải cao của carbon nanotube lấp đầy bằng kim loại Mn được tạo ra phóng hồ quang điện có các điện cực carbon lấp đầy bằng Mn. (b) Nanotube kết bao bằng carbide Fe, tạo ra trong quá trình lắng đọng bay hơi hóa học các tiền chất hydrocarbon và kim loại hữu cơ.

Thí nghiệm đầu tiên về việc lấp đầy các nanotube thực hiện năm 1993, ở đó việc lấp đầy được thực hiện thông qua lực mao dẫn, lực này ép các kim loại nóng chảy và các hợp chất vào trong các lỗ của nanotube trong khi oxy hóa các mũi của chúng (Hình 2.13). Kể từ đó, cách làm đầy hiệu quả nhất cấu trúc nano rỗng để tạo ra nhiều hệ vật liệu nano dị thể đã thu được bằng cách xử lý hóa học. Tsang và cộng sự đã lấp đầy các nanotube carbon nhiều vách lớn hơn bằng cách mở các đầu trong nitric và sau đó lấp đầy bằng các dung dịch có chứa các oxide kim loại (ví dụ như các oxide của Ni, Co, Fe, U, Mo Sn, Nd, Sm, Eu, La, Ce, Pr, Y, Zr, và Cd) bằng ứng dụng lực mao dẫn.



Hình 2. 13: Ảnh trên: (a) TEM phân giải cao của một tinh thể KI trong SWNT có đường kính 1.4 nm. (b) trình bày cấu trúc của nó. Việc kết bao halide và các vật liệu khác bên trong cho phép nghiên cứu cấu trúc tinh thể 1D được tạo ra với kích cỡ nhỏ nhất có thể. Ảnh dưới: (c,d) giản đồ của MWNT được lấp đầy và TEM tương ứng của nanotube lấp đầy bằng sợi nano oxide Pb, tạo thành bằng cách lấp đầy mao dẫn của vật liệu nóng chảy bên trong các lỗ rỗng nanotube. Trong ảnh (d) những đường nằm ngang cho thấy các mặt phẳng graphite có khoảng cách 0,34 nm.

Sau đó chúng được sấy khô tạo thành các vật liệu rắn kết bao bên trong các lỗ nanotube. Một số hệ vật liệu khác như Pd, Ag, Au, AuCl, protein và enzyme đã được đưa vào trong nanotube bằng phương pháp này. Gần đây người ta công bố rằng nanotube một vách (SWNTs) có thể được mở một cách có lựa chọn và được lấp đầy bằng các phương pháp hóa học ướt (wet-chemistry). Cách xử lý bằng HCl đậm đặc khiến SWNTs mở ra có lựa chọn tại mũi của chúng, và các vật liệu ngoại lai có thể bị kéo vào, giống như đối với MWNTs. Các lỗ nhỏ hơn nhiều (1 nm) trong SWNTs khiến việc lấp đầy khó khăn hơn. Thông thường các sợi



Hình2. 14. (a) TEM của La_2 tại C_{80} ở cụm SWNT. Mỗi phân tử C_{80} có dạng một vòng tròn thẫm, và SWNT (đường kính 1,4 nm) có dạng hai đường song song. (b) Tác động của kim loại fulleren Gd (GdMFs) được chèn vào lên topography và cấu trúc dải của nanotube đơn vách (SWNT). Minh hoạ của (11.9) GdMF-SWNT. Giản đồ điều biến đã tính toán của các dải dẫn (Ec) và hóa trị (Ev) cũng được trình bày.

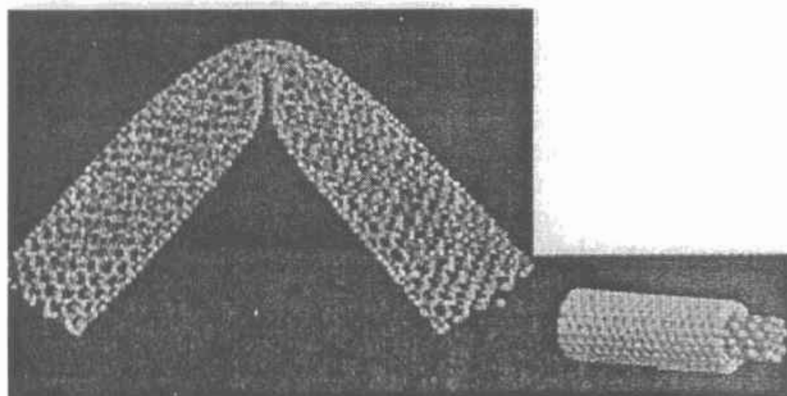
nano hình thành bên trong các nanotube là đơn tinh thể. Những phương pháp khác nhằm lấp đầy các lỗ nanotube bằng các vật liệu đã được nghiên cứu. Ví dụ như việc phơi các nanotube được lấp đầy bằng AgCl/AgBr ra ánh sáng hoặc chùm electron có thể làm giảm các hợp chất kết bao, khiến các sợi nano Ag rất nhỏ. Tương tự, các phản ứng hóa học miễn cưỡng bên trong các rãnh hẹp có thể được ứng dụng để chế tạo và mô tả tính chất cấu trúc sợi nano của rất nhiều vật liệu. Chúng hứa hẹn là những cấu trúc lý tưởng để nghiên cứu tính chất 1D (điện, nhiệt, quang) trong vật liệu đối với các ứng dụng như sợi lượng tử và mạng tích trữ từ (magnetic storaged array). Việc mô tả tính chất các cấu trúc này thường gặp khó khăn, nhưng những tiến bộ gần đây trong các kỹ thuật nghiên cứu quang phổ và soi kính hiển vi phân giải không gian mạnh đã tạo điều kiện cho các nhà khoa học nghiên cứu một cách tỉ mỉ mối quan hệ cấu trúc-tính chất trong các sợi nanocomposite bị hạn chế. SWNTs chứa fullerene trong các lỗ rỗng bên trong của chúng là một dạng đặc biệt khác của cấu trúc nanocomposite mà có tính chất điện tử đáng chú ý.

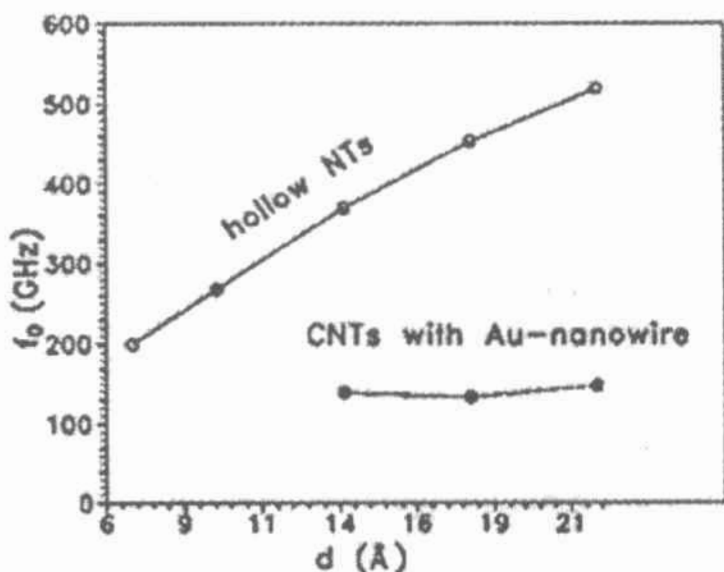
Việc gắn C_{60} vào SWNT có thể xảy ra trong khi chúng được tạo thành bằng xử lý hồ quang hoặc laser. Gần đây, các nhà nghiên cứu đã tìm cách đưa được C_{60} vào bên trong SWNTs với hiệu suất cao (Hình 2.14) bằng cách ủ bột C_{60} bằng nhiệt bên trên SWNTs ở nhiệt độ trên 600°C trong chân không. Những loại vật liệu lai này có thể là cơ sở của các thiết bị chức năng cho các ứng dụng trong điện tử, y sinh học và vi điện tử cơ học. Tương tự, các endohedral fullerene (hoặc là các fullerene chứa các nguyên tử kim loại đơn hoặc đa, mà chúng có thể được coi như là các hệ nanocomposite mới; ví dụ như La_2 tại C_{80}, Gd tại C_{82}...) đã được đưa vào trong SWNTs thông qua pha bay hơi. Các cấu trúc này phá vỡ nền mới do sự tạo thành cấu trúc nanocomposite bằng các loại nguyên tử riêng biệt trong lõi của chúng dẫn đến việc tìm ra những tính chất mới của vật liệu kích thước nano 1D.

Những nghiên cứu lý thuyết gần đây cho rằng sự có mặt của sợi nano bên trong nanotube làm thay đổi đáng kể tính chất cơ học của nanotube, ví dụ như việc triệt tiêu tính không ổn định độ cong tube (tube- buckling instability). Việc tăng đường kính tube làm tăng độ bền uốn; tuy nhiên, đối lập với các tube rỗng, độ lệch tối đa không bị giảm trước khi uốn. Việc phân tích kiểu dao động uốn cho thấy tần số giảm xuống, kết hợp với quán tính tube tăng lên. Đáng chú ý là, các tube lấp đầy bằng kim loại có độ giảm chấn tốt, trong khi đó các tube đa tường và đơn tường không độn không làm tắt dần dao động (Hình2.15). Các mô hình của nanotube đa tường không có tính chất giảm chấn; việc tiêu tán năng lượng cơ học về thực chất kết hợp với việc lấp đầy tube bằng vật liệu khác. Các nghiên cứu này chứng minh những lợi ích của việc lấp đầy tube bằng chất rắn đối với việc biến đổi độ bền uốn và tính linh hoạt, đưa ra gợi ý sử dụng các phần tử nanotube trong máy dò nano và các thiết bị vi cơ học. Các nghiên cứu thí nghiệm tiến hành trên các hệ nanocomposite 1D đặc biệt này đang được mong mỏi chờ đợi, kể từ khi nhiều hệ này đã được chế tạo.

Việc xử lý chất điện phân pha đậm đặc đưa ra một cách khác để chế tạo các nanotube có hoặc không có các kim loại kết bao. Phương pháp này liên quan đến việc truyền dòng điện thông qua các điện cực graphite ngâm trong hỗn hợp nóng chảy của các muối ion (ví dụ như LiCl, $SnCl_2$) trong môi trường khí trơ. Anode là nồi graphite (graphite crucible anode) chứa muối điện phân, được đốt nóng bằng lò đốt ngoài. Khi hỗn hợp muối nóng chảy, cathode (thanh graphite) được ngâm trong chất điện phân. Trong suốt quá trình điện phân, điện cực graphite tương tác với chất điện phân nóng chảy, tạo thành cấu trúc nano. Nếu LiCl tinh khiết được sử dụng như là chất điện phân thì vật liệu carbon được tạo thành có chứa các carbon nanotube lộn xộn, một số có chứa carbide của muối (nghĩa là LiC). Bổ sung một lượng nhỏ các kim loại có nhiệt độ nóng

chảy thấp như Sn, Pb và Bi vào chất điện phân tạo thành các sợi nano của các kim loại tương ứng. Việc tạo thành các sợi nano carbide là dựa trên việc khử các ion kim loại trên bề mặt của grahide cathode và mặt phân cách của Li giữa các lớp graphite, tiếp theo đó là việc tạo thành Li_2C_2.

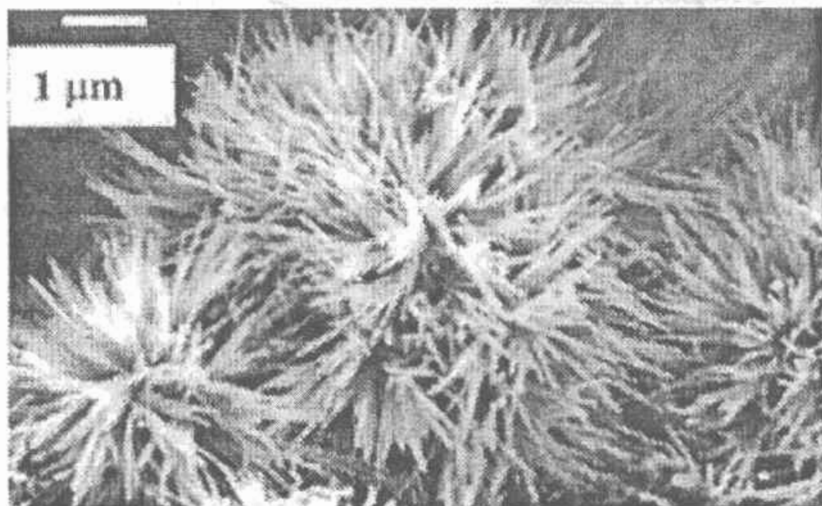




Hình2. 15: Giảm chấn trong nanotube tinh khiết so sánh với nanotube lấp đầy bằng kim loại, kết quả mô phỏng. Hình trên: Độ uốn cong của nanotube đã lấp đầy. Việc lấp đầy khiến các nanotube khó uốn và cong vênh. Tần số dao động (f_o) của rung động, như là chức năng của đường kính tube đối với các tube rỗng và được lấp đầy giống như chức năng của đường kính tube. Cấu trúc nanotube composite lấp đầy có độ giảm chấn tốt trong khi rung động hình dưới

Carbon sau đó kết tủa dưới dạng nanotube. Khi Sn, Pb, và Bi được bổ sung vào chất điện phân, các cation chuyển hóa từ các kim loại này được giải phóng tại bề mặt điện cực bởi các electron mà các electron này được tạo ra bởi việc oxy hóa carbide. Cuối cùng tạo nên các sợi nano kim loại được bao xung quanh bởi các phiến graphite dưới dạng nanotube. Phương pháp này cũng chế tạo được sợi nano Sn/Pb kết bao carbon .

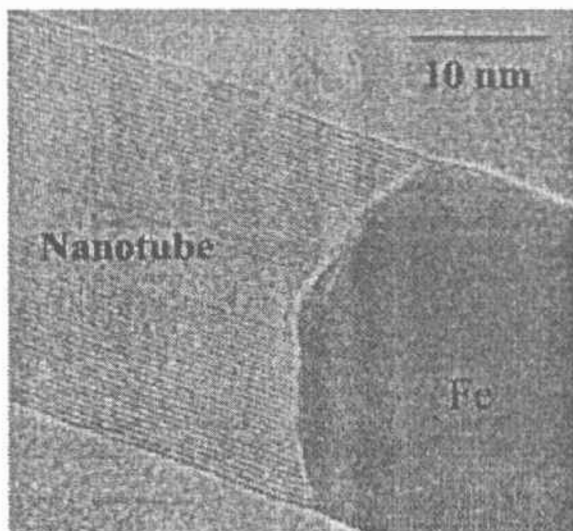
Việc nhiệt phân hydrocarbon trên chất xúc tác kim loại tại nhiệt độ cao cũng tạo ra cấu trúc dạng sợi chứa kim loại và carbon. Nếu nồng độ chất xúc tác cao (>10-20 %) thì việc kết bao chất xúc tác kim loại có thể tạo ra composite sợi nano. Việc nhiệt phân các hợp chất hữu cơ hoặc các nguồn carbon khác như C_{60} khi có mặt các loại kim loại chuyển tiếp (ví dụ như hữu cơ kim loại (metallorganic) như ferrocene) dẫn tới các nanotube chứa các kim loại này hoặc hợp kim của chúng. Các sợi nano kim loại bên trên cấu trúc carbon cũng có thể được điều chế thông qua phản ứng thế. Các công trình gần đây đề nghị rằng việc làm lơ lửng SWNTs và phơi chúng trong hơi kim loại có thể được dùng để chế tạo các sợi nano của Pt, Au, Ti... Các nanotube rỗng của kim loại được tạo thành xung quanh các khuôn nanotube.



Hình 2. 16. SEM cho thấy cấu trúc dạng sợi của nanocomposite carbon nanotube/ V_2O_5. Các nanotube riêng rẽ (nhìn thấy như là các sợi nhỏ) được phủ đều bằng các lớp oxide có kích thước subnanomet, đồng dạng trên bề mặt, làm thay đổi tính chất bề mặt nanotube. Cấu trúc này được tạo ra bằng cách trộn lẫn nanotube và bột oxide sau đó ủ.

Nanocomposite nền nanotube composite bao gồm các nanotube và các vật liệu khác cũng có thể được tạo thành bằng cách phủ các khuôn nanotube bằng hiệu ứng mao dẫn. Lớp ngoài kích thước nano của các oxide dạng lớp như V_2O_5 có thể được phủ một cách đồng dạng trên bề mặt nanotube(Hình 2.16). Cũng có thể tạo ra các hệ sợi nano composite bằng phương pháp CVD, trong đó các lớp riêng rẽ của các vật liệu dạng phiến như MoS_2 và WS_2 được phủ lên trên các carbon nanotube đa tường. Tính chất điện của các tube được phủ này bị lấn át do các lớp vỏ phía ngoài cùng của chúng (các oxide hoặc sulfide nhìn chung là bán dẫn hoặc cách điện). Tuy nhiên, cấu trúc tube bên trong (carbon nanotube) có thể lấn át tính chất cơ học. Bằng cách này có thể điều chỉnh được cả tính chất cơ học và điện tử của các hệ 1D này. Việc mô tả tính chất vật lý của các hệ nanocomposite này là rất khó, nhưng người ta vẫn đang khám phá nhiều tính chất vốn có của các hệ đa pha kích thước nano này.

Các sợi nano đa pha, mà tạo nên những cấu trúc khác nhau dọc theo chiều dài sợi, có thể trở nên quan trọng trong công nghệ nano trong tương lai. Ưu điểm của nó là có khả năng tạo nên các lớp tiếp giáp (junction) điều chỉnh được, các lớp này có thể có tính chất bán dẫn (lớp tiếp giáp kim loại- bán dẫn), có tính chất biến dạng mới (do độ dai có thể tăng lên khi chúng được sử dụng như là chất gia cường), có hiện tượng phát sáng quang hóa (nếu các pha là bán dẫn có đặc tính riêng biệt *n*- hoặc *p*-) hoặc tính chất tiếp giáp nhiệt điện. Các lớp tiếp giáp carbon nanotube – kim loại đã được chế tạo bằng cách dùng chất xúc tác dư (Fe) trong quá trình lắng đọng bay hơi hóa học hoặc bằng lắng đọng điện hóa trong các khuôn alumina xốp (Hình 2.17), nhưng tính chất của các sợi nano đa pha này không được xác định. Các phản ứng trạng thái rắn điều chỉnh được, đã được sử dụng để chế tạo các sợi nano không đồng nhất (heteronanowires) của các carbon nanotube thành đơn và nanorod của silicon carbide và carbide chuyển hóa kim loại (TiC). Các phản ứng được tiến hành thông qua ủ tiếp xúc với bề mặt rắn kim loại (hoặc Si) và cấu trúc nano như nanotube. Các cấu trúc được tạo ra là một số lớp tiếp giáp không đồng nhất nhỏ nhất mà đã được tạo ra và sẽ đóng vai trò to lớn trong việc chế tạo các thiết bị nano lai trong tương lai. Tương tự, các phương pháp như phá hủy laser đã được ứng dụng để chế tạo cáp đồng trục chứa các lớp dị kết cấu. Ví dụ như, TEM độ phân giải cao và phổ tổn thất năng lượng điện tử phân giải không gian đã xác định tính chất các sợi rằng chúng có chứa β-silicon carbide che phủ bên trong silicon oxide vô định hình mà oxide này được bao quanh bằng lớp vỏ graphite làm từ C hoặc h-BN (Hình 2.18). Những cáp nano đồng trục này của cấu trúc chất bán dẫn-chất cách điện-kim loại / chất bán dẫn có thể có các ứng dụng trong điện tử học kích thước nano.

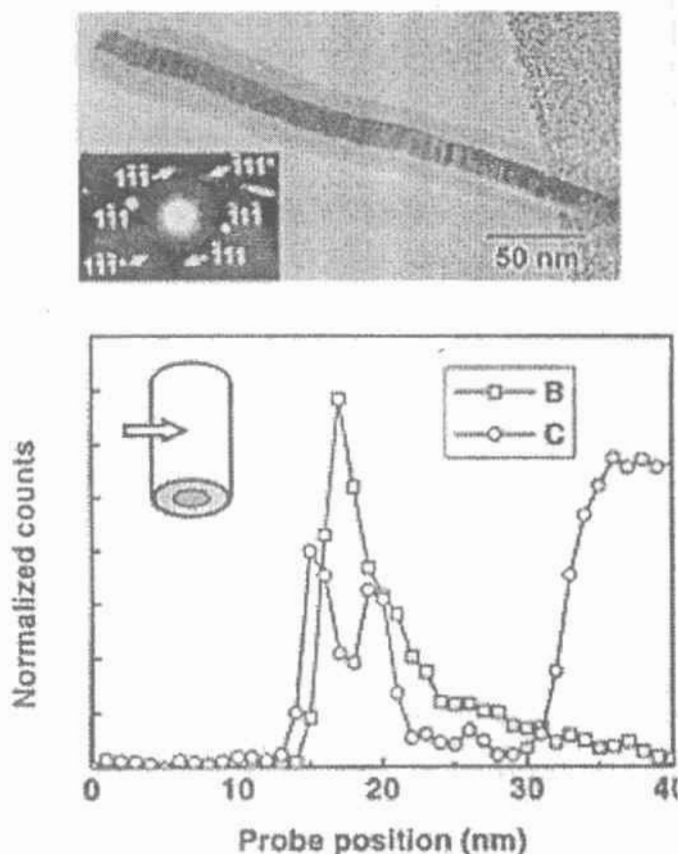


Hình2.17. TEM phân giải cao của lớp tiếp giáp không đồng nhất tạo thành giữa sợi NANO Fe và carbon nanotube đa tường. Cấu trúc được tạo thành trong pha bay hơi trong khi nhiệt phân hydrocarbon và ferrocene. Cấu trúc tương tự cũng có thể được tạo thành bằng kết tủa điện phân bên trong màng rỗ nano alumina.

Việc tạo thành cấu trúc cáp nano đa lớp như vậy là một thách thức và phải được điều chỉnh thông qua việc tự lắp ráp của nhiều loại thành phần và phân tử trong pha bay hơi trong thời gian phát triển tương đối ngắn, và việc lắp ráp có hướng này của các cấu trúc phức như vậy là một trong số các bước quyết định trong việc chế tạo cấu trúc nanocomposite chức năng kích thước nhỏ hữu dụng.

Các công trình gần đây cũng đã chứng minh rằng sợi nano chất bán dẫn có thể phát triển điều chỉnh được trong cấu trúc mạng thanh ngang, và nếu các sợi nano giao nhau có thể được pha tạp thành kiểu *p*- hoặc *n*-, dẫn đến việc phát sáng tại các lớp tiếp giáp giao nhau khi đưa điện áp dọc theo các sợi. Việc lắng đọng được trợ giúp bằng laser nhiệt độ cao đã được ứng dụng để phát triển sợi nano indium phosphide (InP) đơn tinh thể sử dụng các hạt vàng xúc tác, hoặc dưới dạng pha tạp *p*- hoặc pha tạp *n*-. Các sợi nano mạng chồng chập cũng có thể được chế tạo bằng cách xen kẽ các khối vật liệu bán dẫn khác nhau (ví dụ như Si và SiGe) trên sợi đơn. Phương pháp phá hủy xung laser lai/ lắng đọng bay hơi hóa học có thể được ứng dụng để chế tạo riêng các dị cấu trúc khác nhau trên các sợi nano riêng rẽ.

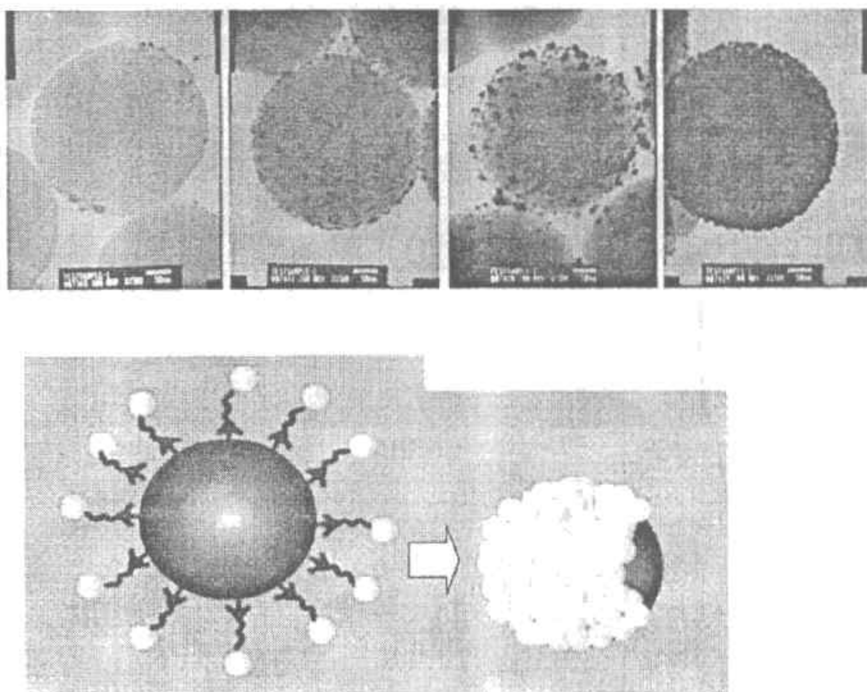
Các cấu trúc này bao gồm một cách có hệ thống các lớp tiếp giáp và mặt phân cách giữa nhiều khối có trong cùng một sợi, khiến chúng trở nên hữu dụng trong transistor thu nhỏ, LEDs và laser.



Hình 2.18. TEM của cấu trúc cáp nano ($SiC/SiO_2/Bn/C$) cho thấy lõi kết tinh và các lớp vô định hình. Hình nhỏ: một mẫu nhiễu xạ chọn lọc cho thấy rằng lõi kết tinh là SiC pha β có trục <110> song song với chùm electron. Ảnh dưới: mặt cắt của B và C dọc theo một nửa cáp nano từ phép đo EELS, cho thấy sự chia tách pha của graphite và các lớp BN

III.4. Các ứng dụng của sợi nanocomposite

Trong số các ứng dụng của cấu trúc sợi nano composite chỉ có một ứng dụng được nói tới ở đây. Sự ghi từ lợi dụng tính trễ của các vật liệu sắt từ: sự từ hóa dư của băng hoặc của đĩa từ là một bản ghi của cường độ trường cực đại mà vật liệu phải chịu cường độ và hướng của trường



Hình2. 19. Chế tạo cấu trúc hạt nano đa lớp bằng phương pháp keo. ảnh trên: các hạt silica hình cầu được phủ liên tục bằng các hạt nano vàng cho đến khi tạo thành lớp phủ đồng nhất. Quá trình gắn các hạt vàng (trình bày trong sơ đồ dưới) xảy ra thông qua kết nối của các đơn lớp tự tập trung của các phân tử hữu cơ lưỡng chức (ví dụ như mercaptopropyltrimethoxysilane). Cấu trúc đa lớp có thể được chế tạo bằng phương pháp tập trung keo.

ứng dụng. Để tích trữ lâu dài, các vật liệu từ có thể dùng được cần phải có độ kháng từ cao vừa phải, do từ trường ngoài không được làm thay đổi độ từ hóa. Tuy nhiên, lực kháng không được quá lớn nếu môi trường là có thể dùng lại được, do từ trường sử dụng trong khi ghi phải có khả năng làm tái nhiễm từ tính vật liệu để ghi dữ liệu mới. Gần đây, đặc trưng kích thước trên đĩa từ mà chế tạo bằng cách sử dụng phương pháp lithography chùm tia electron phức (complicated) đã rút ngắn lại còn ở phạm vi dưới 100 nm. Các sợi Fe sắt từ có thể tạo ra một hệ thống lý tưởng để ghi, nhưng khuynh hướng oxy hóa là rất mạnh trong các hệ kim loại kích thước nano. Việc kết bao của các sợi nano Fe bên trong nanotube sẽ đảm bảo rằng kim loại được duy trì ở trạng thái khử, là do lớp phủ bảo vệ C. Các sợi nano được kết bao này có độ kháng từ lớn hơn so với độ kháng từ của các sợi nano Ni và Co tinh khiết. Trường kháng

giảm xuống khi nhiệt độ tăng lên, cho thấy sự có mặt của tính dị hướng. Kích thước nhỏ, tính dị hướng và tính chất miền đơn (cô lập) của các tinh thể Fe được kết bao là nguyên nhân làm tăng độ kháng từ. Tính chất từ của các sợi nano Fe được kết bao không bị thời gian làm thoái biến do các sợi này được các tube graphite bao bọc. Mạng sợi nano này có triển vọng rất lớn trong các ứng dụng trong thiết bị lưu giữ dữ liệu từ (ví dụ như đĩa từ lượng từ hóa) do kích thước và tính chất dị hướng của chúng, cùng với khả năng làm tăng rất nhiều mật độ ghi có thể đạt tới. Cấu trúc film của loại này, dựa trên các thành phần miền đơn, có mật độ lưu trữ có thể có tốt nhất (ví dụ như 65 Gb in^{-2}). Kiểu hạt nanocomposite từ cũng có nhiều ứng dụng trong việc chế tạo nam châm hạt mịn để sử dụng trong mực in từ và sử dụng như là thuốc hiện màu trong phương pháp in chụp khô.

III.4. Ứng dụng của hạt nanocomposite

Một số chiến lược đang được đề xuất nhằm chế tạo hạt nano có cấu trúc nhiều lớp vỏ (đa chức năng), với mỗi lớp vỏ có chứa nhiều vật liệu khác nhau. Phương pháp khuôn là rất hiệu quả trong trường hợp này, trong phương pháp này một hạt khuôn bên trong dời chuyển được (silica, các hạt polymer) có thể được sử dụng để phủ lớp vỏ của các vật liệu khác (ví dụ như kim loại) thông qua sắp xếp keo nhiều bước hoặc tập trung pha bay hơi và sau đó nó có thể dễ dàng được dời chuyển để tạo thành các lớp vỏ rỗng. Các lớp vỏ rỗng này có thể được độn đầy bằng các vật liệu khác nhau tạo ra composite đa lớp vỏ. Việc chế tạo các lớp phủ đồng dạng trên các khuôn hạt bằng tự sắp xếp keo là dựa trên khái niệm về các loại phân tử hữu cơ tự sắp xếp. Hai đầu của các phân tử được gắn có các nhóm chức đặc biệt (ví dụ như thiols, amine, gốc carbonxylic) mà các nhóm chức này có thể là mục tiêu của các tương tác đặc biệt với khuôn và với các cụm được dùng để tạo lớp phủ. Việc xếp chặt dày đặc, đồng dạng các phân tử xung quanh các khuôn dẫn tới các cụm được xếp chặt tạo thành lớp vỏ xốp nhưng lấp đầy khoảng trống xung quanh khuôn (Hình 2.19). Các hạt từ phủ bằng kim loại không tương tác (SiO_2/Au, Fe_3O_4/Au, NiO/Co,...) hoặc các hạt bán dẫn phủ (PbS/CdS) là các ví dụ về những cấu trúc hạt composite như vậy. Những cấu trúc này có thể có các ứng dụng trong ghi từ, như là vật liệu xúc tác dạng nhiều lớp, hoặc cung cấp thuốc. Trong các ứng dụng của các hệ thống phân tán thuốc, lớp phía ngoài tương thích sinh học và lõi bên trong chứa thuốc là rất cần thiết, phương pháp hạt dạng đa lớp sẽ là chủ chốt. Như là một sự lựa chọn cho khuôn keo, những cấu trúc như hạt nanocomposite CdS phủ PbS (có đường kính một vài nanomet) có thể được tổng hợp bằng dịch chuyển ion trong phương pháp micell đảo và có

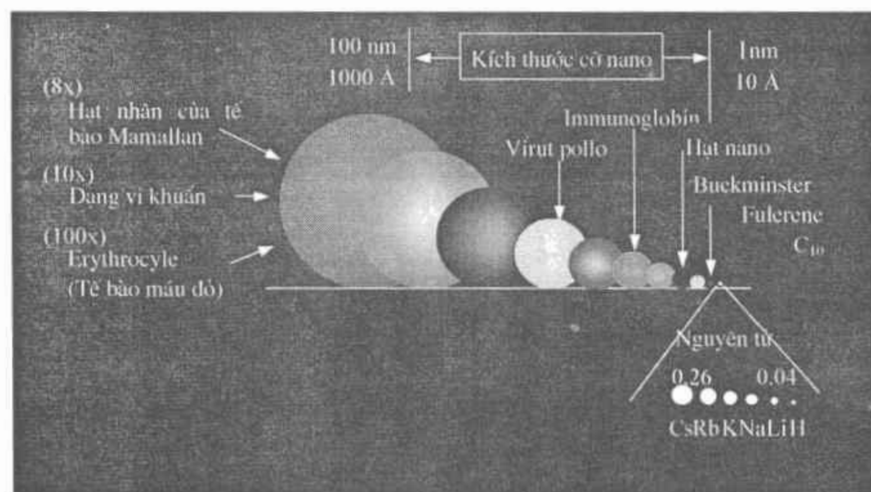
thể hữu dụng trong các ứng dụng quang học phi tuyến tính. Tính phi tuyến tính khúc xạ lớn quan sát được trong các hạt nanocomposite này có thể là do hiệu ứng quang học Stark và các tương tác mạnh giữa các hạt nano và giữa các mặt phân cách.

Chương 3

XÚC TÁC NANO

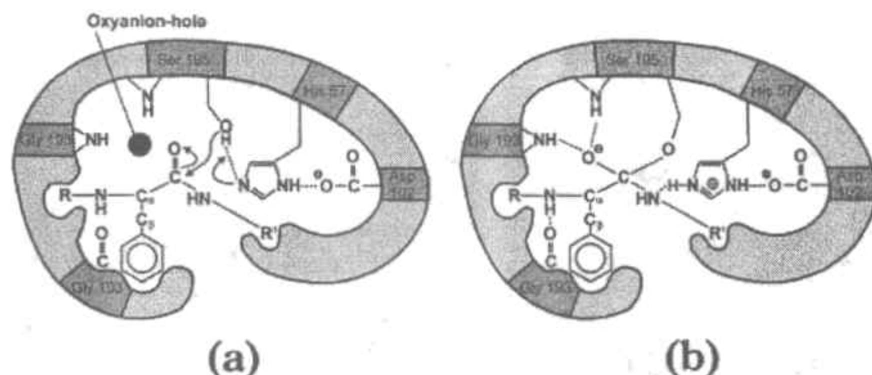
I. Giới thiệu về xúc tác nano

Các chất xúc tác là những hạt nano được tạo thành từ những cụm nguyên tử, thường là các kim loại, với kích thước khác nhau từ 1-20 nm. Các nghiên cứu khoa học bề mặt hiện đại chỉ ra rằng trong suốt quá trình hấp phụ hóa học và phản ứng xúc tác những hạt này được tái cấu trúc và các phân tử bị hấp phụ đều có độ hoạt động bề mặt cao. Sự tái cấu trúc các chất hấp phụ làm dễ dàng cho việc bẻ gãy các liên kết hóa học và tái sắp xếp các chất bị hấp phụ thành đám nguyên tử có cấu hình nhiệt động học bền vững nhất. Nhiệt tỏa ra trong quá trình hấp phụ hóa học được bù đắp cho năng lượng mất đi bởi quá trình làm yếu các liên kết kim loại khi tái cấu trúc các hạt. Khi các nguyên tử trong hạt nano có độ liên kết càng yếu thì sự tái cấu trúc chúng xảy ra càng dễ dàng.

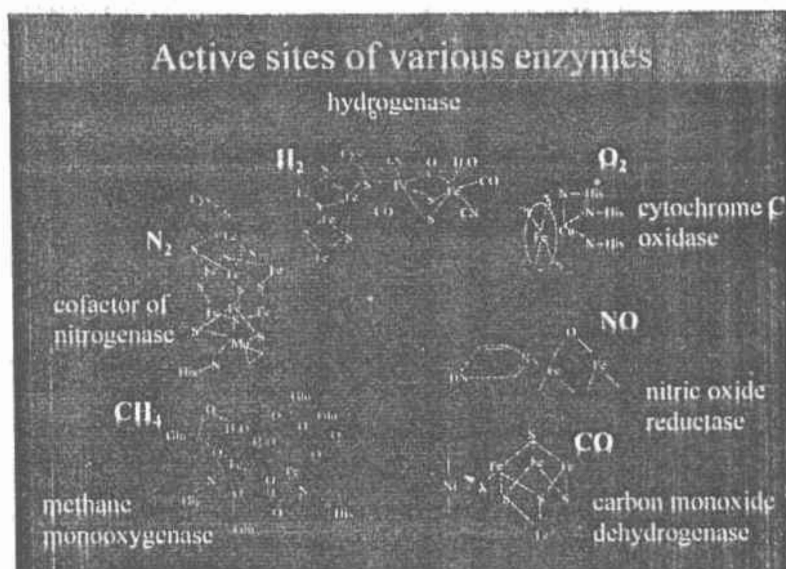


Hình 3.1. So sánh một số kích cỡ nano của các hệ tự nhiên

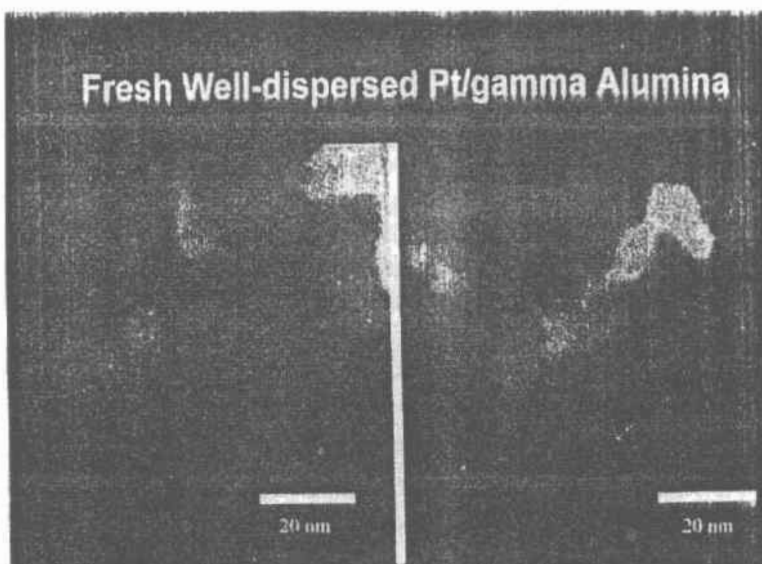
Có hai loại xúc tác cụm nano, một loại làm cho phản ứng hóa học xảy ra nhanh hơn, còn loại kia làm cho phản ứng có độ chọn lọc cao hơn. Các enzym là những chất xúc tác tự nhiên, đa số trong chúng là các đám nano vô cơ được bao quanh bởi các protein khối lượng phân tử lớn. Những xúc tác này giúp cho cơ thể động thực vật phát triển bình thường. Chúng luôn hoạt động ở nhiệt độ thường và trong pha dung dịch. Các xúc tác tổng hợp dù ở dạng dị thể hay đồng thể thì đều thường là các cụm nano kim loại, chúng thường hoạt động ở nhiệt độ cao từ 400-1000K. Nếu có thể thì người ta thường thổi các chất phản ứng và các sản phẩm ở thể khí qua bề mặt xúc tác để làm dễ dàng cho việc tăng tốc độ dòng và loại các phân tử sản phẩm khỏi các hạt xúc tác. Vì về mặt kích thước cả enzym và xúc tác tổng hợp đều là các cụm nano nên các lĩnh vực khoa học và công nghệ xúc tác cũng là các ngành thuộc lĩnh vực khoa học và công nghệ nano. Hiện nay cuộc cách mạng trong lĩnh vực xúc tác gắn chặt với sự phát triển của khoa học và công nghệ nano. Hình 3.1 cho thấy kích cỡ nano của các hệ tự nhiên. Hình 3.2 cho thấy một số nhóm hoạt động xúc tác trong enzym, đó là các nhóm nano vô cơ chứa sắt, chúng thực hiện các phản ứng oxy hóa khử quan trọng. Hình 3.3 là một xúc tác platin tổng hợp tạo thành từ các đám nano được phân tán trên γ-Al diện tích bề mặt lớn, nó được dùng làm xúc tác cho sự chuyển hóa các alkan mạch thẳng như n-hexan, n-heptan thành các phân tử mạch vòng hay các đồng phân mạch nhánh có chỉ số octan cao– phản ứng Reforming.



Hình 3.2.Cơ chế hoạt động của một loại xúc tác enzym



Hình 3.2.Một số nhóm hoạt động trong xúc tác Enzym



Hình 3.3. Xúc tác Platin phân tán trên bề mặt nhôm

Có những công nghệ bề mặt trong đó việc giảm kích thước của thiết bị lại làm cho thiết bị hoạt động tốt hơn. Một trong số các thiết bị là bộ vi xử lí, khi ta làm giảm kích cỡ các transitor thì tốc độ hoạt động của nó sẽ tăng lên. Ổ đĩa từ là một thiết bị bề mặt khác được lợi từ việc giảm khoảng cách giữa các tấm từ với đầu ghi (nơi thông tin được lưu trữ) bởi

vì nó làm tăng mật độ tích trữ từ. Những công nghệ bề mặt này đang đạt tới kích cỡ nano (hình 3.1), những thách thức khoa học và công nghệ đã gặp phải trong suốt quá trình nghiên cứu điều chế và mô tả chuyên sâu trong khoa học nano. Ta cần chú ý và nhấn mạnh rằng cả công nghệ xúc tác và công nghệ bề mặt đòi hỏi một sự tập trung vào khoa học nano trong việc điều chế và đặc trưng chúng thì mới có thể có được những đánh giá lạc quan những chức năng của chúng.

Quá trình xúc tác trong thế kỷ XX chỉ tập trung chủ yếu vào hoạt tính, làm tăng tốc độ quay vòng để tạo ra số sản phẩm/ một đơn vị diện tích /một đơn vị thời gian nhiều hơn. Độ chọn lọc ít được quan tâm hơn, sự loại bỏ các sản phẩm phụ không mong muốn như là rác có giá thành không đáng kể. Điều này đã thay đổi hoàn toàn trong thế kỷ XXI bởi vì ngày nay việc loại bỏ rác rất đắt. Kết quả là hiện nay sự tập trung của khoa học xúc tác là vào việc làm sao đạt được hiệu suất 100% trong mọi quá trình hóa học có sử dụng xúc tác. Điều này thường được gọi là hóa học xanh. Giá thành cao của việc quản lí rác cũng như những tác động sinh thái của các sản phẩm phụ không mong muốn đã làm cho độ chọn lọc trở thành ưu tiên hàng đầu trong việc thiết kế các chất xúc tác mặc dù có phải giảm đi hoạt tính.

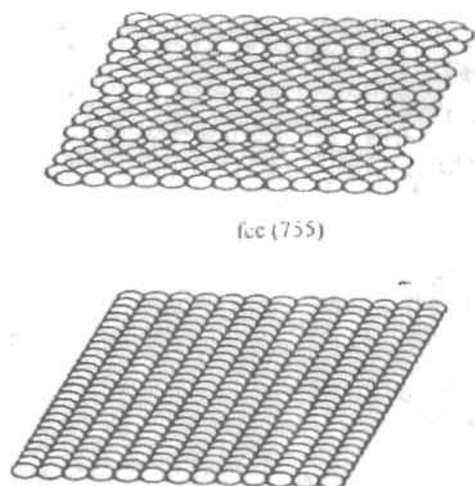
I.1. Các thành phần phân tử tạo nên hoạt tính và độ chọn lọc xúc tác

Kiến thức của chúng ta về các thành phần phân tử tạo nên độ chọn lọc là rất ít so với những hiểu biết về những nguyên nhân gây ra hoạt tính. Chỉ có hai phản ứng xúc tác đa hướng đã được nghiên cứu bởi khoa học xúc tác có sử dụng khoa học bề mặt để khám phá độ chọn lọc. Đó là phản ứng hydro hóa CO và phản ứng chuyển hóa n-hexan, n-pentan thành các đồng phân mạch nhánh, các hợp chất thơm và các chất khác (phản ứng reforming). Có sáu điểm đặc trưng khác nhau ảnh hưởng tới cả hoạt tính và độ chọn lọc xúc tác. Chúng là:

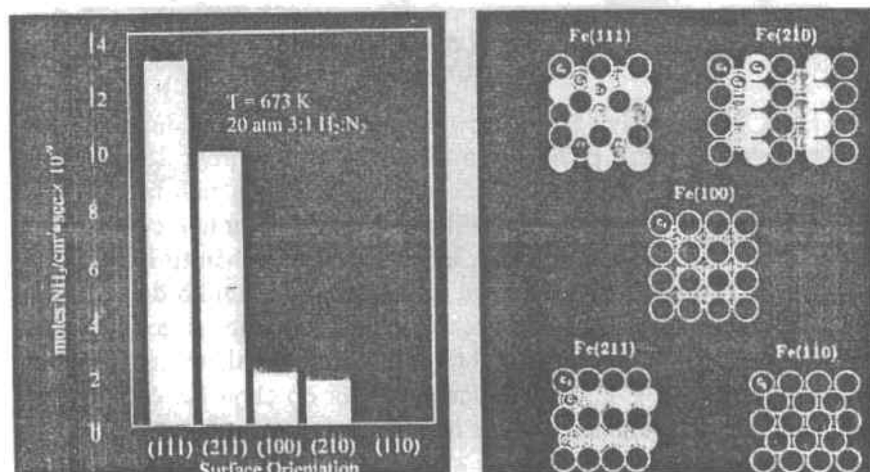
- Cấu trúc bề mặt kim loại.
- Các chất thêm vào làm thay đổi liên kết.
- Tính năng động của các đám nano kim loại để tái cấu trúc cũng như tính linh động của các chất bị hấp phụ trên những đám này.
- Quá trình ngăn chặn vị trí chọn lọc.
- Hình thành xúc tác chức năng kép.
- Các vị trí bề mặt giữa oxit với kim loại .

Cấu trúc bề mặt kim loại là rất quan trọng theo nhiều nghĩa. Hình 3.4 cho thấy sự chuyển hóa hydro – deteri, sự phân tách hydro thăm dò xảy ra với khả năng phản ứng đơn vị ở cấp độ phân tử trên các bề mặt kim loại chuyển tiếp, trong khi đó trên bề mặt kim loại đồng nhất khả năng

phản ứng là rất thấp. Trong tổng hợp amoniăc (hình 3.5), các cấu trúc bề mặt mở hơn của sắt có hoạt tính cao hơn trong việc phân li liên kết N-N là bước quyết định tốc độ phản ứng trong phản ứng điều chế NH_3 theo phương pháp hydro hóa. Hình 3.6 thể hiện hai bề mặt hoạt động nhất, chúng đều có sự hiện diện của vị trí C7 - được cho là tạo nên sự phân li liên kết N-N với năng lượng hoạt hóa gần bằng không.

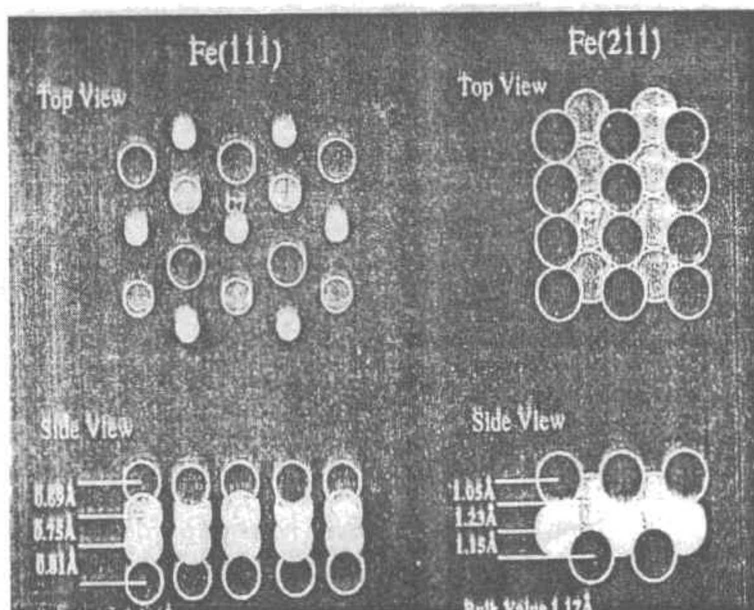


Hình 3.4. Xúc tác chuyển hóa hydro – deteri



Hình 3.5. Cấu trúc bề mặt mở của sắt có hoạt tính cao hơn trong tổng hợp amoniac

Bằng cách thêm một lượng nhỏ kali vào sắt thì tốc độ quay vòng của quá trình điều chế NH_3 từ N_2 và H_2 có thể tăng lên 30 lần. Lí do của điều đó là bởi K là một chất cho electron giống như NH_3 – sản phẩm của phản ứng xúc tác này. Sự xuất hiện của K làm yếu liên kết giữa NH_3 với bề mặt, nhiệt hấp phụ của nó lên Fe giảm xuống còn 2.5 Kcal/mol. Cộng thêm với sự đẩy nhau giữa chất cho với chất cho nên thời gian lưu của NH_3 trên bề mặt kim loại ngắn hơn do đó làm thúc đẩy sự quay vòng.

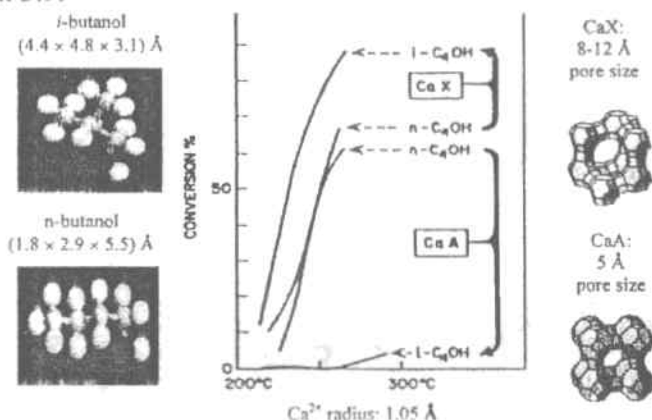


Hình 3.6. Thể hiện hai bề mặt hoạt động nhất của xúc tác Fe trong tổng hợp Amoniac

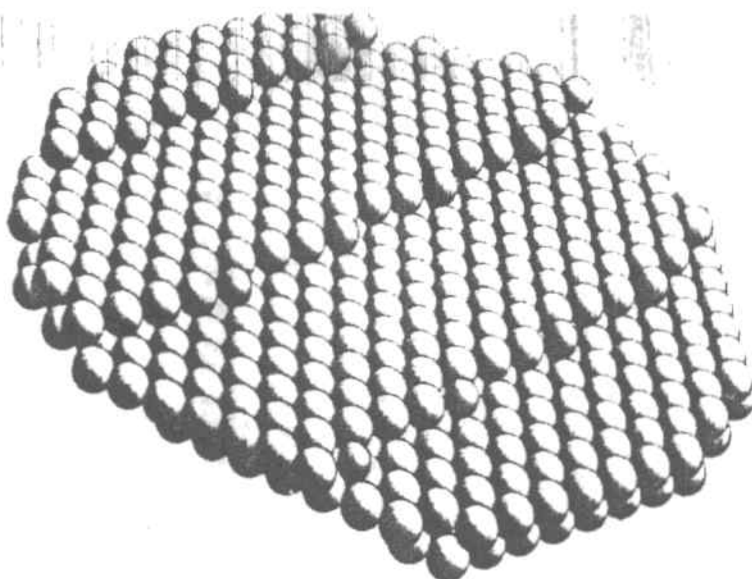
3) Hình 3.7 cho thấy các cấu trúc lỗ của các zeolit được dùng để ngăn cản đường vào của các phân tử lớn tới các vị trí bên trong lỗ xốp bằng cách giới hạn kích thước lỗ của các xúc tác xốp diện tích bề mặt lớn. Bằng cách làm giảm kích thước lỗ thì chỉ có các phân tử nhỏ có khả năng tham gia vào các biến đổi hóa học, trong khi đó các phân tử lớn hơn thì không thể. Theo cách này ta có thể thu được sản phẩm có độ chọn lọc tuyệt vời, giống như việc dùng các zeolit làm các xúc tác axit – bazơ. Hình 3.8 cho thấy các vị trí thắt nút trên bề mặt kim loại, những vị trí này làm phân li liên kết C-C dẫn đến làm thay đổi độ chọn lọc của xúc tác bằng cách loại bỏ các phản ứng hóa học không mong muốn.

4) Sự xúc tác chức năng kép có nghĩa là các phản ứng song song hay kế tiếp có thể xảy ra trên cùng một vị trí trên bề mặt phức hợp. Thông thường, vị trí kim loại chuyển tiếp có tác dụng làm phân li liên kết H-H, O-O còn các phản ứng tái xắp sếp hữu cơ xảy ra trên bề mặt oxit – nơi

cung cấp các vị trí xúc tác axit- bazơ cho các phản ứng đồng phân hóa, alkyl hóa và hydro hóa đóng vòng. Điều này được thể hiện trong mô hình ở hình 3.9.



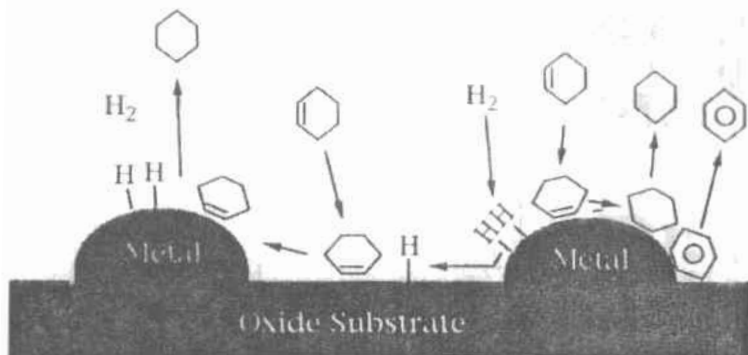
Hình 3.7. Cấu trúc lỗ chọn lọc kích thước chất tham gia phản ứng của các zeolit



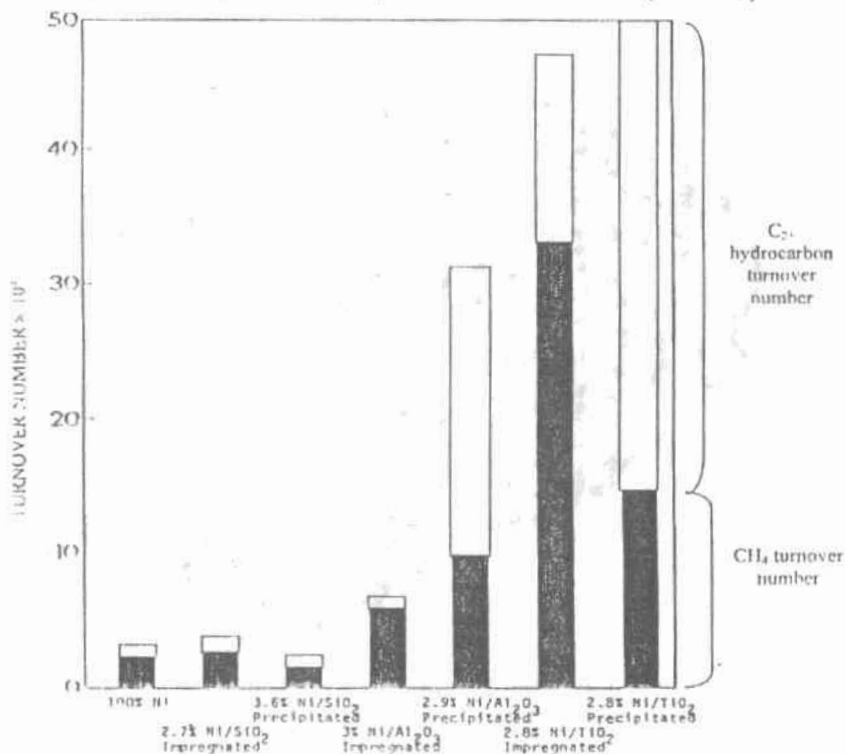
Hình 3.8. Các vị trí thắt nút trên bề mặt kim loại tác dụng loại bỏ các phản ứng hóa học không mong muốn

5) Các vị trí nằm giữa oxit với kim loại được coi là rất quan trọng trong quá trình xúc tác. Điều này được thể hiện bằng cách đặt Ni trên

những chất mang oxit khác nhau như trong hình 3.10. Các chất mang oxit không thể xúc tác cho phản ứng hydro hóa CO, Tuy nhiên khi đặt Ni lên những oxit đó thì hoạt tính và độ chọn lọc thay đổi rất mạnh tùy thuộc vào từng loại chất mang oxit được sử dụng.



Hình 3.9. Sự xúc tác chức năng kép, các phản ứng song song hay kế tiếp có thể xảy ra trên cùng một vị trí trên bề mặt phức hợp.



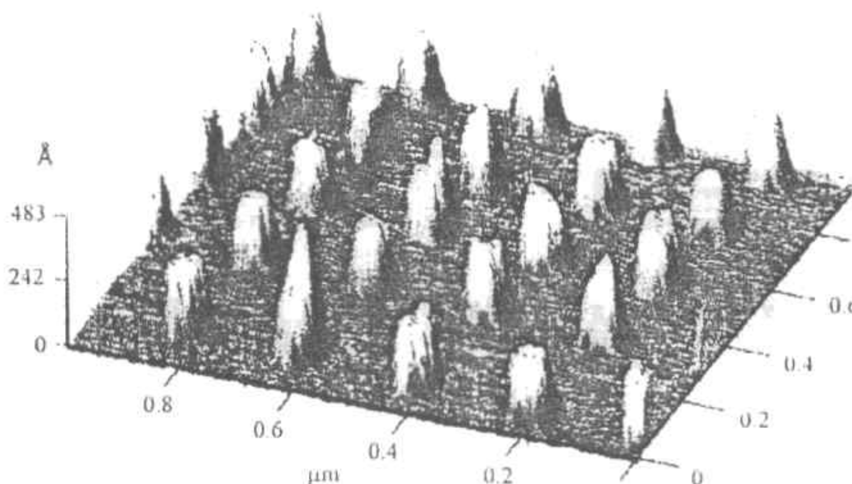
Hình 3.10. Hoạt tính xúc tác lai Kim loại/ Oxyt

I.2. Công nghệ điều chế xúc tác nano

Để đạt được độ chọn lọc cao và cuối cùng là hướng đến độ chọn lọc 100% hay là tìm những xúc tác xanh cho các quá trình hóa học ta còn phải cần một thời gian dài. người ta cần phải khẳng định sự kiểm soát phân tử về kích thước, vị trí, cấu trúc và động lực của các xúc tác. Chúng ta đang lỗ lực để đạt được điều đó bằng cách điều chế ra các xúc tác hai chiều và ba chiều.

I.2.1. Kỹ thuật khắc chùm điện tử

Bằng cách dùng kĩ thuật khắc chùm electron chúng ta có thể thu được những hạt nano Pt có kích cỡ từ 5-50 nm. Hình 3.11 là ảnh hiển vi lực nguyên tử AFM của một cấu trúc như vậy.



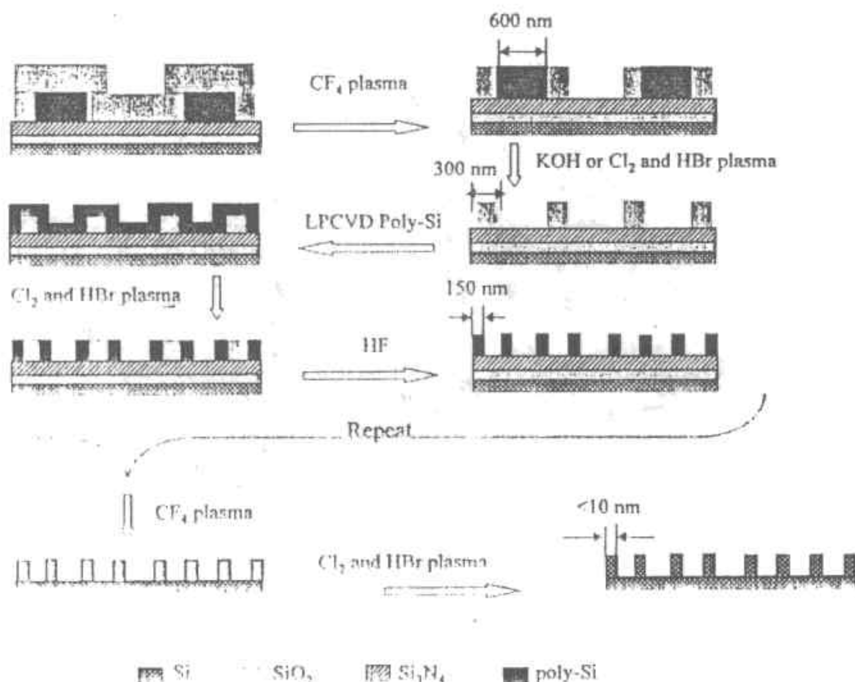
Hình 3.11. Ảnh AFM hạt xúc tác nano Pt có kích cỡ từ 5-50 nm.

Sử dụng kính hiển vi electron phản xạ hay truyền qua ta đều có thể thấy được các dãy hạt nano sắp xếp ngay ngắn và cấu trúc của mỗi hạt nano. Người ta nhận thấy rằng khi đốt nóng những hạt nano này trong chân không, trong hidro hay trong oxy thì chúng sẽ tái cấu trúc lại để tạo ra những đơn tinh thể hoàn hảo. Các phương pháp tương tự cho phép chúng ta điều chế được 10^9 hạt nano trong một ngày. Lượng này có diện tích bề mặt khoảng 1 mm^2 – quá nhỏ để dùng trong các nghiên cứu về độ chọn lọc phản ứng. Chúng ta cần khoảng 10^{11} hạt – tương ứng với diện tích bề mặt khoảng $1cm^2$ thì mới đủ để nghiên cứu các phản ứng reforming hay hidro hóa CO. Tuy nhiên nếu dùng kĩ thuật quang khắc chùm electron thì phải cần tới 100 ngày và với giá thành rất cao mới có thể sản xuất được một lượng như vậy. Kết quả là chúng ta phải quay trở

lại với kĩ thuật quang khắc – kĩ thuật có tốc độ nạp liệu cao (quá trình song song) và công nghệ rẻ tiền hơn.

I.2.2. Kỹ thuật quang khắc

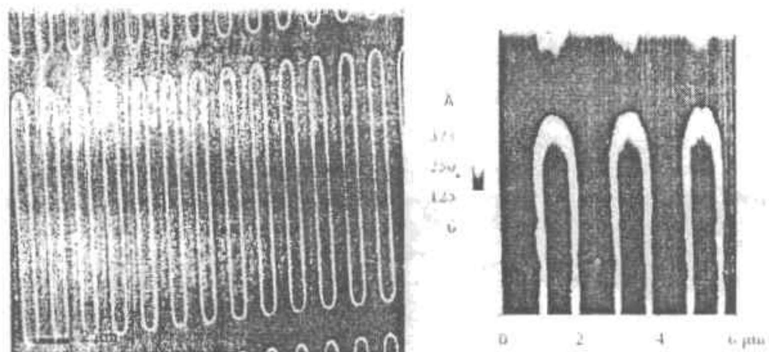
Một phương pháp mới gọi là kĩ thuật quang khắc giảm kích thước đã được phát triển bởi Berkeley, phương pháp mới này cho phép chúng ta bằng cách khắc axit chọn lọc giảm được kích cỡ từ 600 nm nếu điều chế theo kĩ thuật quang khắc xuống còn 7 nm. Mô hình của quá trình này được thể hiện trong hình 3.12. Hình 3.12 cho thấy mô hình tổng thể của kĩ thuật quang khắc giảm kích thước. Sự lặp lại vài lần như vậy cho phép ta thu được kích cỡ hạt 7 nm.



Hình 3.12. Công nghệ quang khắc chế tạo xúc tác nano

Hình 3.13 là những ảnh hiển vi electron của các sợi nano được tạo nên theo cách này trước và sau vòng giảm kích thước đầu tiên. Khi khuôn của sợi nano hay hạt nano được tạo thành, chúng ta dùng công nghệ in polyme (kĩ thuật lito in nano) để nén các sợi nano hay các hạt nano vào PMMA ở nhiệt độ và áp suất cao, dựa trên sự khắc axit plasma và sự phân hủy kim loại để hình thành nên các sợi nano hay các hạt nano xúc tác kim loại chuyển tiếp. Bằng cách này ta có thể tạo

ra trên màng silicon 4'' một lớp xúc tác nano đồng nhất có diện tích bề mặt 1 cm2 tương đương với 1011 sợi nano hay hạt nano.

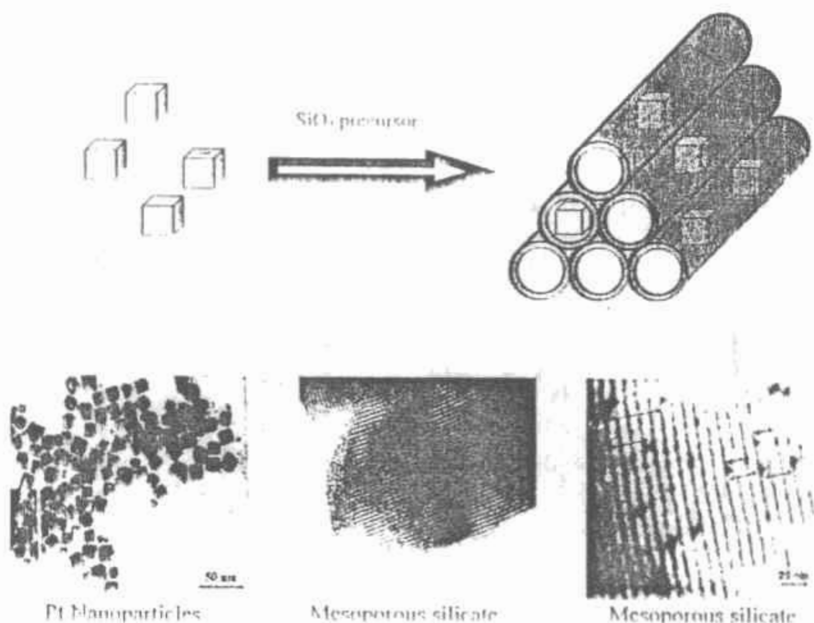


Hình 3.13. Ảnh SEM và AFM của xúc tác sợi nano SiO2 theo phương pháp quang khắc

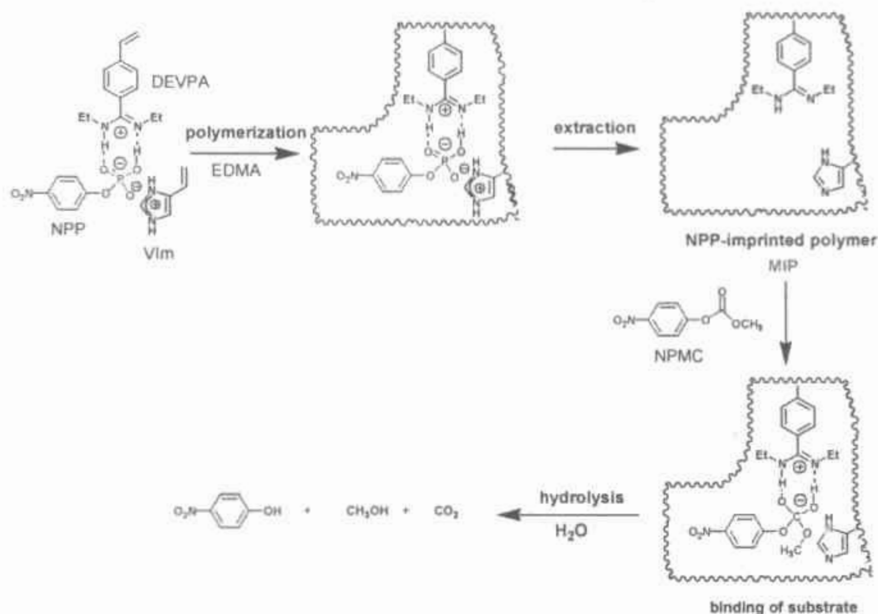
I.2.3. Kỹ thuật theo công nghệ Sol-Gel

Để đạt được diện tích bề mặt xúc tác lớn hơn (cỡ 1 m^2 hay hơn) cho các ứng dụng công nghệ thì ta cần phải tạo ra 10^{15} hạt nano hoặc hơn. Điều này chỉ có thể đạt được theo các cấu trúc ba chiều. Hình 3.14 cho thấy những tiến bộ của chúng ta.

Khi sử dụng kĩ thuật sol-gel chúng ta có thể các hạt nano có kích thước và cấu trúc đồng nhất được đậy bởi các polyme. Sự điều chế được thực hiện trong dung dịch. Trong dung dịch đó, chúng ta thêm các phân tử tiền chất để của các silicat, những chất này dưới những điều kiện xác định trước sẽ tạo ra các silicat mao quản trung bình, khi được tạo thành những silicat này sẽ bao lấy các hạt nano trong các lỗ xốp của nó. Bằng cách này ta có thể đưa các hạt nano kim loại chuyển tiếp vào các chất rắn mao quản trung bình với nồng độ lớn để đạt được lượng mang cao cũng như kiểm soát được cấu trúc bề mặt cũng như kích thước một cách chính xác. Những bước tiến đó đều nhằm mục đích điều chế ra các hạt nano cho những phản ứng xúc tác có độ chọn lọc cao.



Hình 3.14. Ảnh TEM xúc tác chế tạo theo phương pháp Sol-Gel



Hình 3.15. Công nghệ nano chế tạo xúc tác enzym

Ta cần chú ý rằng các enzym cho độ chọn lọc 100% với các phản ứng quan trọng và những enzym này đều hoạt động ở nhiệt độ thường trong pha dung dịch. Các nghiên cứu trong tương lai sẽ liên hệ cơ chế và cấu trúc hóa học của các xúc tác enzym và các xúc tác tổng hợp ở cùng điều kiện nhiệt độ phòng trong pha dung dịch. Những nghiên cứu liên hệ này hứa hẹn sẽ cho chúng ta biết cách đơn giản nhất để điều chế các xúc tác đám nano có độ chọn lọc cao, từ đó sẽ biết cách tổng hợp và sử dụng chúng trong công nghệ hóa học.

II. Xúc tác nanô Titanium dioxide- TiO_2

II.1. Giới thiệu

TiO_2 đã được nghiên cứu rất nhiều như là một chất xúc tác quang hóa bán dẫn kể từ khi Fujishima và Honda phát hiện khả năng chia tách nước bằng xúc tác quang hóa (photocatalystic splitting of water) trên các điện cực TiO_2 mà không dùng dòng điện vào năm 1972. Sự kiện này đã đánh dấu sự bắt đầu của kỷ nguyên mới trong xúc tác quang hóa dị thể. Trước đó, đã có một số nghiên cứu tiến hành thu hydro từ nước bằng ánh nắng mặt trời. Trong những năm gần đây, một số nghiên cứu tiến hành lọc nước và không khí bằng các hiệu ứng phân hủy chất hữu cơ do năng lượng oxy hóa khử (oxidation reducing power) mạnh của chất xúc tác quang hóa.

Phần lớn công trình này được bắt đầu từ cuối những năm 60 của thế kỷ 20 tại trường Đại học Tokyo nghiên cứu về pin mặt trời quang điện hóa.

Kể từ năm 1977 khi GS Allen J. Bard và cộng sự tại trường đại học Texas lần đầu tiên kiểm chứng khả năng sử dụng TiO_2 để phân ly cyanide trong nước, thì TiO_2 mới ngày càng được chú ý trong các ứng dụng về môi trường.

Mặc dù có rất nhiều kết quả quan trọng về phản ứng xúc tác quang hóa TiO_2 đã được đưa ra trong các nghiên cứu này, tuy nhiên vẫn còn rất ít những ứng dụng công nghiệp thành công trong vấn đề môi trường cũng như ứng dụng trong quang voltaic. Hầu hết các nghiên cứu này sử dụng TiO_2 dạng bột làm nguyên liệu.

Tuy nhiên, việc sử dụng các chất xúc tác thông thường đã dẫn đến những bất cập như khó hòa tan khi phản ứng và khó tách ra sau phản ứng. Việc tạo ra các chất xúc tác nanô có thể phủ lên trên như một màng mỏng là một giải pháp và có thể mở rộng cho các ứng dụng công nghiệp như sử dụng trong màng chống vi khuẩn và kính tự làm sạch.

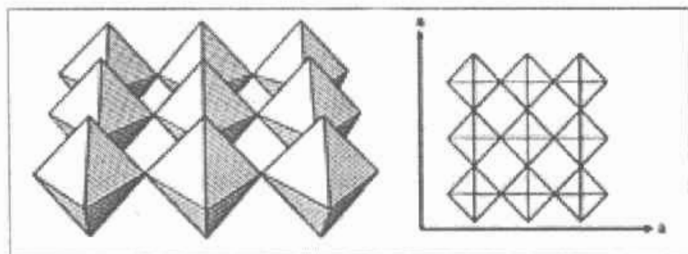
II.2. Titanium dioxide

TiO_2 là một trong các vật liệu cơ bản trong cuộc sống hàng ngày. Nó được sử dụng rộng rãi làm pigment màu trắng trong sơn, mỹ phẩm và thực phẩm. TiO_2 tồn tại dưới ba dạng tinh thể là: rutile, anatase và brookite. Thông thường, TiO_2 là vật liệu bán dẫn có thể kích hoạt hóa học (chemicaly activated) bằng ánh sáng. Hoạt tính quang của TiO_2 đã được biết tới gần 60 năm nay và đang được nghiên cứu mạnh mẽ. Dưới tác dụng của ánh sáng, vật liệu này có thể phân hủy các vật liệu hữu cơ. Hiệu ứng này đưa tới một hiện tượng là các thành phần hữu cơ của sơn bị phân hủy do tác động của quá trình xúc tác quang hóa.

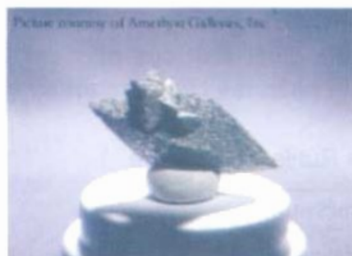
TiO_2 là vật liệu tỷ trọng cao (high-tonnage) và là pigment trắng đặc trưng được bán trên thị trường. Hợp chất này có chiết suất cao vượt trội, tính trơ tốt, và gần như không màu, tất cả những tính chất trên khiến nó gần giống với pigment lý tưởng.

TiO_2 hiện có bán trên thị trường ở hai dạng tinh thể: Anatase và rutile. Rutile có mật độ là 4,2g/cc, còn của Anatase là 3,9g/cc. Sự khác biệt này được giải thích là do chúng có cấu trúc khác nhau. Cấu trúc của rutile xếp chặt khít hơn tinh thể anatase. (hình 3.16, 3.17).

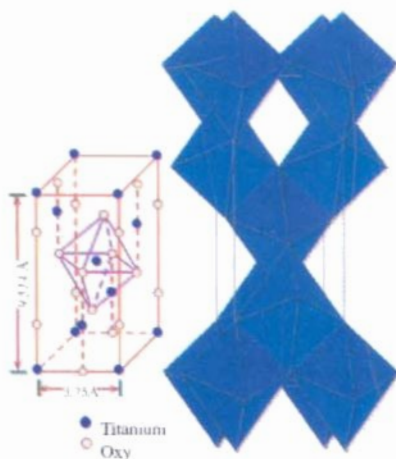
Khi so sánh với rutile và brookite thì anatase có tính quang hóa cao nhất. Vì vậy, TiO_2 mà được sử dụng trong các sản phẩm công nghiệp hầu hết đều có nguồn gốc từ dạng rutile. Mặc dù TiO_2 chỉ hấp thụ xấp xỉ 5% ánh sáng mặt trời đến tới bề mặt trái đất, nhưng nó là chất bán dẫn tốt nhất được tìm ra cho đến nay trong lĩnh vực biến đổi hóa học và tính trữ năng lượng mặt trời.



Hình 3.16. Tinh thể Anatase



Hình 3.16a. TiO_2 dạng Anatase trong tự nhiên



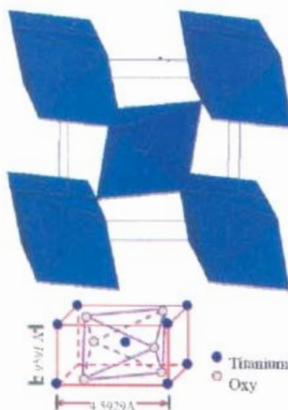
Hình 3.16b. Cấu trúc tinh thể của TiO_2 dạng anatase



Hình 3.17. Tinh thể Rutile



Hình 3.17a. TiO_2 dạng Rutile trong tự nhiên



Hình 3.17b. Cấu trúc tinh thể của TiO_2 dạng Rutile

Pigment TiO_2 dạng rutile tán xạ ánh sáng hiệu quả hơn, ổn định hơn và bền hơn so với pigment anatase. TiO_2 còn đặc biệt ở chỗ nó có chiết suất cao và mức độ trong suốt cao trong vùng khả kiến của quang phổ. Sự kết hợp này cho phép lớp phủ tạo ra được độ mờ đục cao và màu trắng sáng hoặc màu nhẹ với bề dày lớp sơn tối thiểu.

Để có thể hiểu được tại sao TiO_2 đặc biệt là TiO_2 dạng rutile lại có những ưu điểm tốt trong sơn phủ như vậy, ta cần so sánh chiết suất của rutile và anatase với chiết suất của các pigment trắng đang có bán trên thị trường và của sơn xe cộ. Sự khác biệt giữa chiết suất của pigment và chiết xuất của môi trường mà trong đó nó bị phân tán càng lớn thì sự tán xạ ánh sáng khúc xạ càng lớn.

Bảng 1. So sánh chiết suất của Rutile và Anatase

Vật liệu	Chiết suất
TiO_2 dạng Rutile	**2.76**
TiO_2 dạng Anatase	**2.52**

$$\textbf{Chiết suất} = \frac{\textbf{Tốc độ ánh sáng trong chân không}}{\textbf{Tốc độ ánh sáng trong vật liệu}}$$

II. 3. Tính chất của titanium dioxide

Chất bán dẫn trong suốt trong vùng khả kiến của quang phổ

Vật liệu xốp cao giúp tăng diện tích bề mặt lên gần 1000 lần

Ái lực cao của bề mặt TiO_2 với nhiều phân tử giúp dễ dàng biến đổi bề mặt.

Giá thành vật liệu thấp, dễ sản xuất với số lượng lớn, trơ hóa học, không độc, dễ tương thích sinh học.

TiO_2 dang nổi lên như một vật liệu xúc tác quang hóa tuyệt vời, và gần đây các nhà khoa học đang chuyển sự chú ý sang vấn đề tính ưa nước cảm quang (photoinduced hydrophicility), lĩnh vực này không chỉ bao gồm bề mặt tự làm sạch, mà còn có cả bề mặt chống mờ. Một trong số các phương diện đáng chú ý của TiO_2 là các dạng quang hóa học gây ra xúc tác quang hóa và tính ưa nước là hoàn toàn khác nhau, mặc dù cả hai hiện tượng này có thể xảy ra đồng thời trên cùng một bề mặt.

Do vậy, kính được phủ một lớp TiO_2 mỏng có hai tính chất đáng chú ý khi chiếu tia UV:

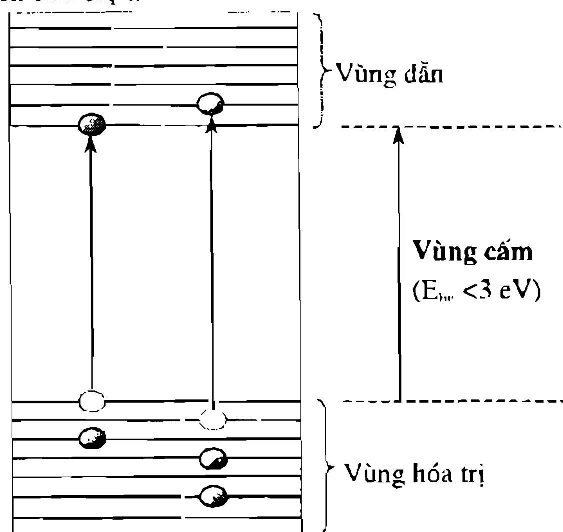
Các hợp chất hữu cơ bị phá hủy do xúc tác quang hóa (gây ra do ánh sáng) khi tiếp xúc với kính, khiến kính trở thành tự tẩy nhờn.

Có ái lực cao với nước, do vậy nước không tạo giọt mà tạo thành dải liên tục.

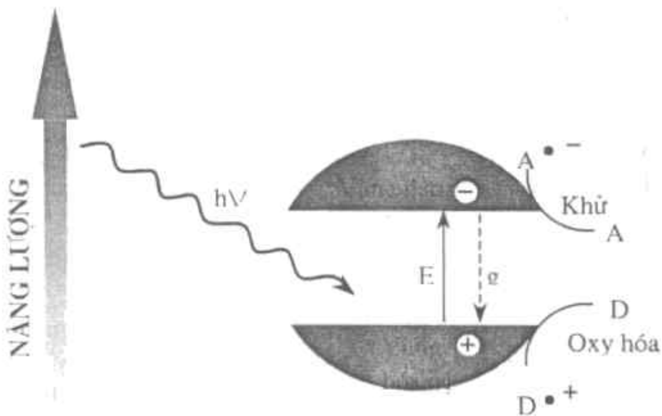
II.4. Nguyên lý cơ bản của xúc tác quang hóa dị thể

Như ta đã biết phản ứng quang hóa chỉ xảy ra khi có bức xạ ánh sáng với năng lượng ánh sáng đủ lớn sẽ phá vỡ liên kết hóa học trong vật liệu. Trong trường hợp năng lượng ánh sáng bức xạ nhỏ hơn năng lượng liên kết hóa học, phản ứng quang hóa chỉ xảy ra khi có chất xúc tác quang. Chất xúc tác quang (photocatalyst) bao gồm chất nhạy sáng quang (photosensitive) có tác dụng đẩy nhanh tốc độ phản ứng quang hóa.(hình 3.18,3.19, 3.20).

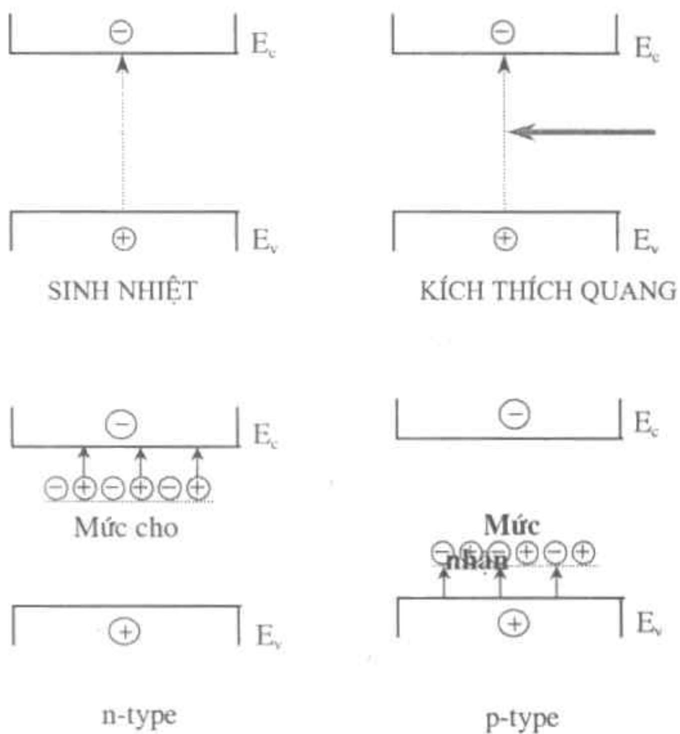
Trong phản ứng oxy hóa quang, khi không có xúc tác quang hầu hết các chất hydrrocacbon bị oxy hóa chậm. Chất xúc tác quang có tác dụng làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng. Trong quá trình bức xạ quang, các chất xúc tác thường sinh ra các hạt có khả năng oxy hóa và khử mạnh. Một hệ xúc tác quang dị thể có chứa các hạt bán dẫn đóng vai trò xúc tác quang. Các chất này khi bị bức xạ ánh sáng sẽ tạo ra trạng thái bị kích thích. Từ trạng thái này khơi mào cho các trạng thái tiếp theo như các phản ứng oxy hóa khử và sự biến đổi phân tử. Hình 3.18 là sơ đồ phản ứng cơ chế các phản ứng xúc tác quang hóa. Do có cấu trúc điện tử, được xác định bởi vùng hóa trị đầy (VB) và vùng dẫn trống (CB), các chất bán dẫn (như ZnO, CdS, TiO_2, Fe_2O_3 và ZnS) có thể hoạt động như các chất làm nhạy cho các quá trình oxy hóa khử có tác nhân là ánh sáng. Sự chênh lệch về năng lượng giữa mức năng lượng thấp nhất của CB và mức năng lượng cao nhất của VB được gọi là khe năng lượng vùng cấm Eg. Nó tương ứng với năng lượng tối thiểu của ánh sáng cần để làm cho vật liệu trở nên dẫn điện.



Hình 3.18. Chất rắn bán dẫn



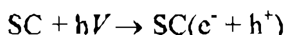
Hình 3.19. Hoạt động của một hạt bán dẫn bị kích thích bằng quang hóa



Hình 3.20. Quá trình doping

Chất mang điện tích linh động có thể được tạo ra bằng ba cơ chế khác nhau: kích thích nhiệt, kích thích quang và pha tạp. Nếu như khe năng lượng đủ nhỏ (nhỏ hơn một nửa electron - volt) thì sự kích thích nhiệt có thể đẩy một electron từ vùng hóa trị tới vùng dẫn. Cũng tương tự như vậy trong kích thích quang, giả sử rằng hn > Ebg, một electron có thể bị đẩy từ vùng hóa trị tới vùng dẫn do hấp thụ photon ánh sáng. Cơ chế thứ ba tạo ra các chất mang điện tích linh động đó là pha tạp. Việc truyền điện tích này tạo ra các điều kiện không cân bằng, dẫn tới sự khử hay oxy hóa của chất được hấp thụ trên bề mặt của chất bán dẫn.

Khi một photon có năng lượng là hv cao hơn năng lượng của vùng cấm thì một electron (e^-) bị đẩy ra khỏi vùng hóa trị tới vùng dẫn để lại một lỗ trống (h^+). Trong các vật liệu dẫn điện (kim loại), các chất mang điện tích ngay lập tức tái kết hợp lại. Trong các chất bán dẫn, một bộ phận các cặp electron – lỗ trống bị kích thích bằng ánh sáng này khuếch tán trên bề mặt của hạt xúc tác (các cặp electron – lỗ trống bị giữ lại trên bề mặt) và tham gia vào phản ứng hóa học với các phân tử nhận (A) hoặc các phân tử cho (D) bị hấp thụ. Các lỗ trống có thể oxy hóa các phân tử cho (1) trong khi đó các electron vùng dẫn có thể khử các phân tử nhận electron thích hợp (2).



$$SC + h\nu \rightarrow SC(e^- + h^+)$$



$$D + h^+ \rightarrow D\bullet^+ \quad (1)$$



$$A + e^- \rightarrow A\bullet^- \quad (2)$$

Một tính chất đặc trưng của các oxide kim loại bán dẫn là các lỗ trống h^+ có năng lượng oxy hóa mạnh. Chúng có thể phản ứng trong giai đoạn oxy hóa một electron với nước (3) để tạo ra gốc hydroxyl hoạt động mạnh ($\bullet OH$). Cả các lỗ trống và các gốc hydroxyl là các chất oxy hóa rất mạnh, chúng có thể được dùng để oxy hóa hầu hết các chất nhiễm hữu cơ.



$$H_2O + h^+ \rightarrow \bullet OH + H^+ \quad (3)$$

Nhìn chung, oxy không khí hoạt động như là một chất nhận electron (4) bằng cách tạo thành ion siêu oxide $\bullet O_2^-$.



$$O_2 + e^- \rightarrow \bullet O_2^- \quad (4)$$

Các ion siêu oxide cũng là các hạt hoạt động mạnh có khả năng oxy hóa các chất hữu cơ.

II.5. TiO_2 sử dụng làm chất xúc tác quang

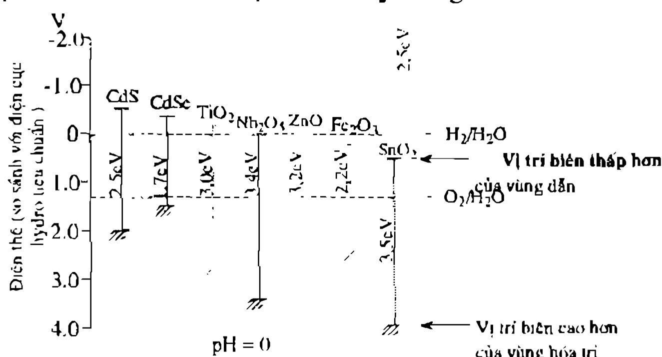
Trong những năm gần đây xúc tác quang hóa chất bán dẫn sử dụng TiO_2 đã được ứng dụng cho các vấn đề quan trọng về môi trường như khử độc cho nước và không khí. TiO_2 là một chất bán dẫn có khe năng lượng vùng cấm Eg = 3,2 eV. Nếu nó được bức xạ bằng photon có năng lượng >3,2 eV (bước sóng < 388 nm), thì vùng cấm bị vượt quá và một

electron bị đẩy từ vùng hóa trị tới vùng dẫn. Theo đó, quá trình chính là tạo thành chất mang điện tích (5).



$$TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+ + e^- \quad (5)$$

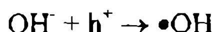
Khả năng của chất bán dẫn truyền điện tích cảm quang (photoinduced electron transfer) tới các hạt bị hấp thụ bị tác động bởi các vị trí của năng lượng vùng cấm của chất bán dẫn và thế oxy hóa khử của các chất bị hấp phụ. Mức thế oxy hóa khử tương ứng của của chất nhận về mặt nhiệt động học cần phải thấp hơn vùng dẫn của chất bán dẫn. Mặt khác, mức thế oxy hóa khử của chất cho cần phải cao hơn vị trí vùng hóa trị của chất bán dẫn để cho electron vào lỗ trống. Các vị trí biên (band-edge) của một số chất bán dẫn được trình bày trong Hình 3.21.



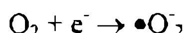
Hình 3.21. Các mức năng lượng vùng cấm của các chất bán dẫn tiêu biểu

Phản ứng oxy hóa – khử cũng có thể xảy ra như trình bày trong Hình 3.21. Vùng cấm giữa khu vực tích điện và khu vực dẫn có thể là 3,2 eV khi các electron (e^-) và các lỗ trống (h^+) bị bức xạ ánh sáng. Nhìn chung, các electron và các lỗ trống tái kết hợp ngay lập tức và không tạo ra phản ứng xúc tác quang hóa, nhưng chúng tiếp tục chuyển động lên bề mặt hạt và phản ứng như dưới đây (hình 3.22) (phản ứng 1-7).

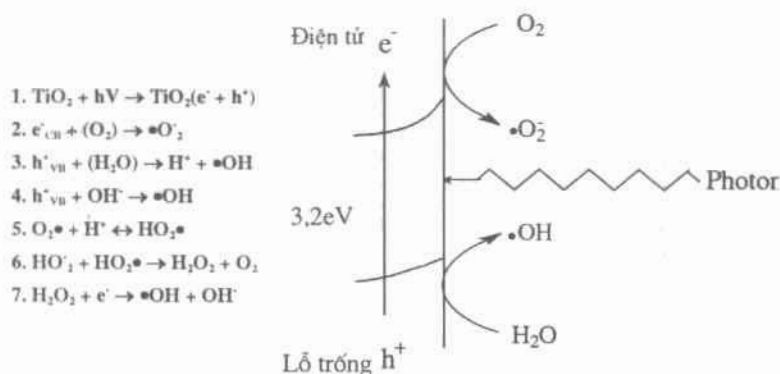
Nước hấp thụ trên bề mặt của TiO_2 bị oxy hóa bởi các lỗ trống và sau đó tạo ra gốc hydroxyl oxy hóa (•OH). Tiếp theo gốc hydroxyl này phản ứng với các chất hữu cơ. Nếu oxy tồn tại trong quá trình phản ứng, thì các gốc (các gốc này là sản phẩm trung gian của các hợp chất hữu cơ) và các phân tử oxy bắt đầu phản ứng [(1) tới (5)]. Cuối cùng, các chất hữu cơ phân ly thành CO_2 và nước. Mặt khác, electron khử oxy và tạo ra ion siêu oxide ($\bullet O_2^-$) (5). Một điều dễ hiểu là ion siêu oxide này tạo ra peroxide, trở thành sản phẩm trung gian của phản ứng oxy hóa, hoặc tạo ra nước thông qua hydrogen peroxide.



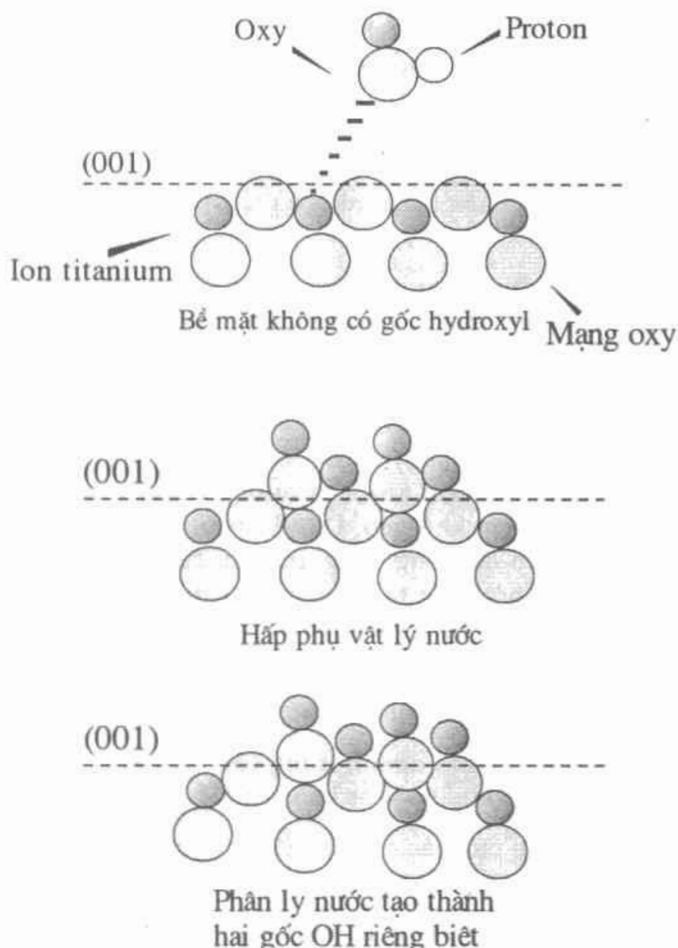
$$OH^- + h^+ \rightarrow \bullet OH$$



$$O_2 + e^- \rightarrow \bullet O_2^-$$



Hình 3.22. Phản ứng oxy hóa khử trên bề mặt TiO_2



Hình 3.23. Các gốc hydroxyl bề mặt trên TiO_2

Các chất bán dẫn thường được phủ bằng các gốc hydroxyl lên bề mặt hoặc là các phân tử nước (physisorbed water molecules). Chúng ta biết rằng bề mặt của TiO_2 nhanh chóng bị hydroxyl hóa khi TiO_2 tiếp xúc với nước. Mặt khác, khi nước phân ly trên bề mặt TiO_2 sạch thì sẽ có hai gốc hydroxyl riêng biệt được tạo thành. Giả sử rằng các hạt anatase bao gồm hỗn hợp các bề mặt này thì độ bao phủ bề mặt hoàn toàn của OH^- ở vào khoảng 5 – 15 OH^-/nm^2 ở nhiệt độ phòng (hình 3.22).

Hoạt tính xúc tác quang hóa của màng TiO_2 tăng lên cùng với thời gian xử lý nhiệt là do nồng độ Ti_3^+ tăng lên do các chất lắng hữu cơ như rượu hay các gốc alkoxide không bị thủy phân sẽ khử Ti_4^+ thành Ti_3^+. Tuy nhiên, một khi chúng được sử dụng hết khi khử Ti_4^+ hoặc bị đốt cháy hết trong không khí thì nồng độ Ti_3^+ bắt đầu giảm xuống do Ti_3^+ bị tái oxy hóa, khiến hoạt tính xúc tác quang hóa cũng giảm xuống. Mặt khác, người ta mong đợi rằng việc đốt cháy trong không khí trong thời gian dài sẽ dẫn đến diện tích bề mặt riêng giảm xuống, điều này cũng khiến làm giảm hoạt tính xúc tác quang hóa của màng TiO_2. Tuy vậy, những hiện tượng này là lý do chính khiến hoạt tính xúc tác quang hóa có giá trị cực đại là 500°C trong 1 giờ.

Chúng ta biết rằng dạng anatase thường quang hoạt hiệu quả hơn dạng rutile. Sự khác biệt về cấu trúc năng lượng của hai dạng này là một trong những nguyên nhân. Vùng cấm của anatase là 3,2 eV, trong khi của rutile là 3 eV. Vị trí vùng dẫn của dạng anatase cao hơn của rutile 0,2 eV. Một tính chất của titanium là nó có dải hóa trị rất sâu (deep valence band) và đủ khả năng oxy hóa. Nhưng vị trí vùng dẫn rất sát với điểm khử của nước và oxy ở một mức độ nào đó, và titanium có lực khử yếu. Do vậy hoạt tính chung có thể được tăng lên bằng cách sử dụng dạng anatase do nó có vị trí vùng dẫn cao hơn. Sự oxy hóa xúc tác quang hóa dị thể với TiO_2 đáp ứng được những yêu cầu sau đây để nó có thể cạnh tranh được với các quá trình oxy hóa chất nhiễm khác:

Vật liệu sử dụng làm chất xúc tác quang hóa phải có giá thành rẻ

Phản ứng phải diễn ra nhanh trong các điều kiện hoạt động bình thường (nhiệt độ phòng, áp suất không khí)

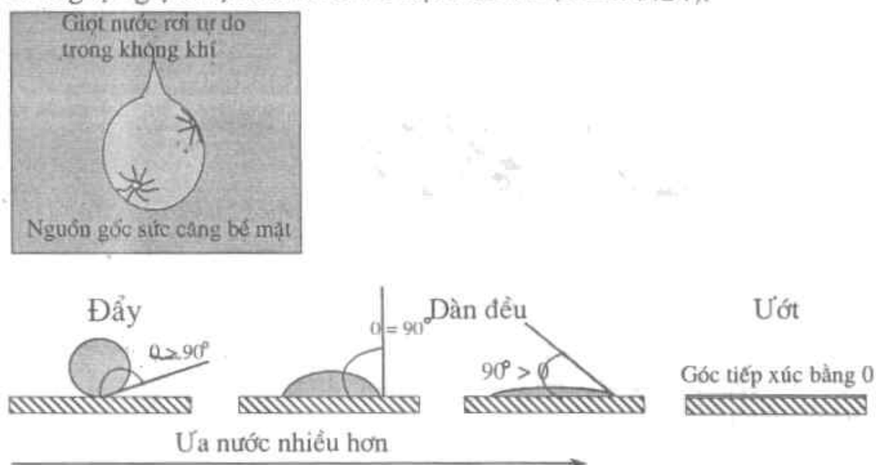
Quang phổ rộng của các chất nhiễm hữu cơ có thể được biến đổi thành nước và CO_2.

Không cần sử dụng các chất phản ứng hóa học và không sinh ra phản ứng phụ.

II.6. Tính ưa nước và siêu ưa nước

II.6.1. Góc tiếp xúc

Đối với một giọt nước trên bề mặt chất rắn: góc tiếp xúc là góc được tạo thành giữa bề mặt của chất rắn và đường tiếp tuyến với bán kính giọt nước từ tiếp điểm với chất rắn. Góc tiếp xúc tương quan với sức căng bề mặt qua phương trình Young qua đó đặc tính của các tương tác riêng lỏng – rắn có thể xác định được. Khi góc tiếp xúc bằng 0 kết quả sẽ là ướt hoàn toàn, khi góc tiếp xúc nằm giữa 0^o và 90^o giọt nước giãn rộng ra (do sức hút phân tử). Khi góc tiếp xúc > 90^o cho thấy giọt nước có xu hướng tạo giọt hoặc bắn khỏi bề mặt chất rắn (Hình 3.24).

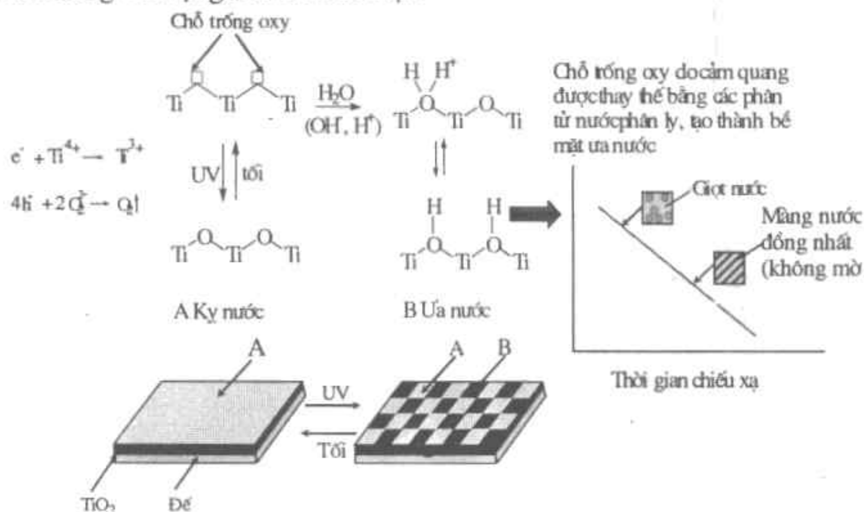


Hình 3.24. Góc tiếp xúc của giọt nước với bề mặt

II.6.2. Tính ưa nước

Tính ưa nước là một tính chất của vật liệu cho thấy ái lực đối với nước. ưa nước theo nghĩa đen có nghĩa là "yêu nước" và các vật liệu như vậy dễ dàng hấp phụ nước. Hóa học bề mặt cho phép các vật liệu ưa nước khi bị ướt tạo thành một màng nước hay lớp phủ trên bề mặt vật liệu. Vật liệu ưa nước cũng có giá trị sức căng bề mặt cao và có khả năng tạo thành "các liên kết hydro" với nước. TiO_2 có tính chất siêu ưa nước sau khi chiếu tia UV. Trong trường hợp này, các electron và lỗ trống vẫn được tạo ra, nhưng chúng phản ứng theo cách khác. Các electron có xu hướng khử cation Ti(IV) thành Ti(III), và các lỗ trống oxy hóa các anion O_2. Trong quá trình này, các nguyên tử oxy bị đẩy ra, tạo thành các khoảng trống oxy (Hình 3.25). Các phân tử nước sau đó có thể chiếm các khoảng trống oxy này, tạo thành các gốc OH hấp phụ, các gốc có xu

hướng làm cho bề mặt ưa nước. Bề mặt càng được chiếu tia UV lâu thì góc tiếp xúc với nước càng nhỏ. Sau khoảng 30 phút hoặc lâu hơn, dưới nguồn UV cường độ vừa phải, góc tiếp xúc bằng 0, có nghĩa là nước có xu hướng trải rộng đều trên bề mặt.



Hình 3.25. Cơ chế ưa nước cảm quang

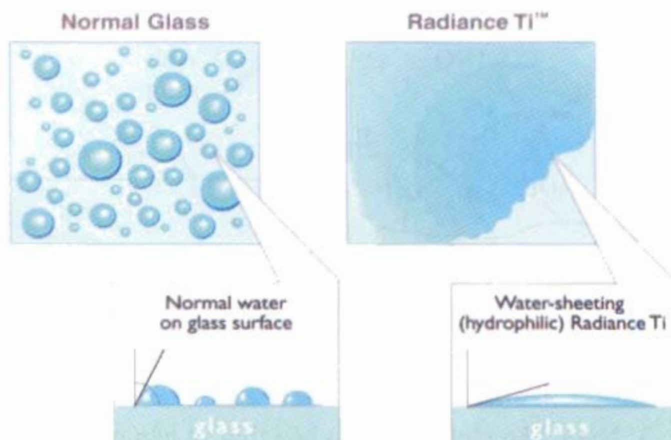
Trong môi trường thông thường, bề mặt của vật liệu đẩy nước ở mức độ nào đó. Hình 3.25 là hình dạng của giọt nước trên bề mặt của kính, nhựa và nhựa kỵ nước.



Hình 3.26. Hình dạng giọt nước trên bề mặt kính, nhựa và nhựa kỵ nước

Tính ưa nước của vật liệu có thể được thể hiện bằng góc tiếp xúc của nước với vật liệu. Góc tiếp xúc của nước với vật liệu vô cơ, ví nhụ như kính là $20^o - 30^o$. Cũng vậy, góc tiếp xúc của nước với nhựa thông thường và nhựa kỵ nước, ví nhụ như nhựa silicon hoặc polymer fluorocarbon, lần lượt là $70\text{-}90^o$ và lớn hơn 90^o. Cho đến nay, chỉ một số ít vật liệu có góc tiếp xúc với nước nhỏ hơn 10^o, không kể vật liệu hấp phụ nước hay bề mặt đã hoạt hóa sử dụng chất hoạt hóa bề mặt chung (interface activator). Tuy nhiên, những vật liệu này không bền và giá trị

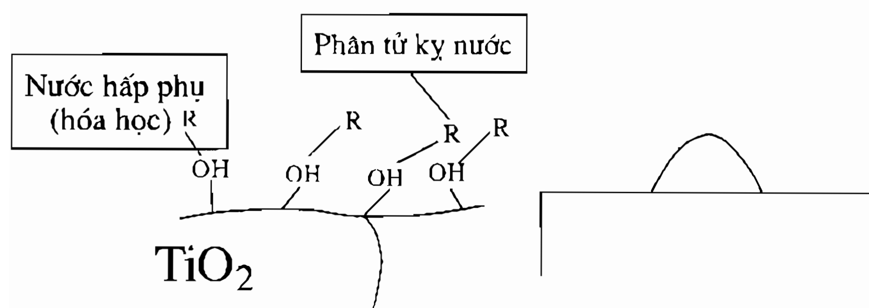
góc tiếp xúc thấp không duy trì được trong thời gian dài. Màng xúc tác quang hóa TiO_2 mỏng đã cải biến có tính chất siêu ưa nước rất đáng chú ý. Trước tiên, góc tiếp xúc của nước với màng TiO_2 mỏng chỉ khoảng vài chục độ. Sau khi chiếu tia UV, góc tiếp xúc này giảm dần, và cuối cùng nó đạt 0^o. Sau đó, góc tiếp xúc vẫn duy trì trong khoảng vài độ trong rất nhiều giờ mà không cần chiếu tia UV. Ngoài ra, thậm chí nếu khi góc tiếp xúc tăng lên, thì khi chiếu tia UV vào nó lại dễ dàng giảm xuống. Vì vậy, màng TiO_2 mỏng cải biến là vật liệu nhân tạo đầu tiên có được tính siêu ưa nước. Hình 3.27 cho thấy sự thay đổi của góc tiếp xúc của nước với màng mỏng TiO_2-silicone khi chiếu tia UV. Trước khi chiếu tia UV, góc tiếp xúc với màng là lớn hơn 90^o, sau đó góc này từ từ giảm xuống tới 0^o khi chiếu tia UV và lớp màng này không bao giờ đẩy nước. Bây giờ chúng ta hãy nghiên cứu về mặt lý thuyết nguyên nhân của hiện tượng này.



Hình 3.27 . Sự thay đổi góc tiếp xúc của nước với màng mỏng TiO_2-silicone khi bức xạ UV

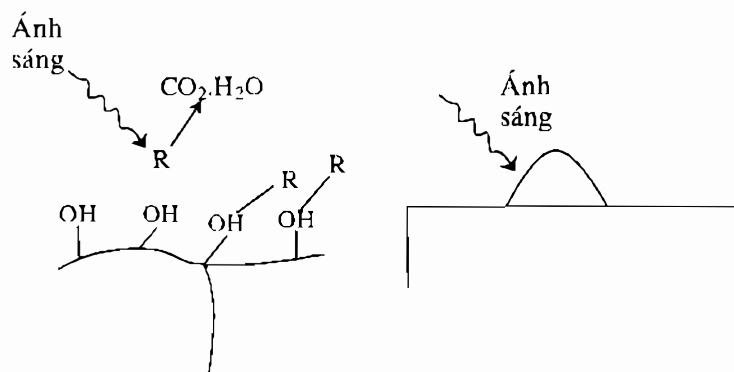
Chức năng của chất xúc tác quang hóa có thể là nguyên nhân của tính siêu ưa nước. Khi chất xúc tác quang hóa TiO_2 phân tách các phân tử kỵ nước có sẵn trên bề mặt vật liệu, tạo thành một lớp màng nước rất mỏng nanô nước hấp phụ (vật lý) (thin film of physisorbed water) trên bề mặt. Lớp màng nước mỏng này là nguyên nhân của tính siêu ưa nước. Dưới đây là sơ đồ của cơ chế siêu ưa nước giả định:

Bước 1: Nước hấp phụ (hóa học) trên bề mặt của TiO_2 rất không bền vững nên nó sẽ được làm ổn định khi hấp phụ một phân tử kỵ nước (Hình 3.28).



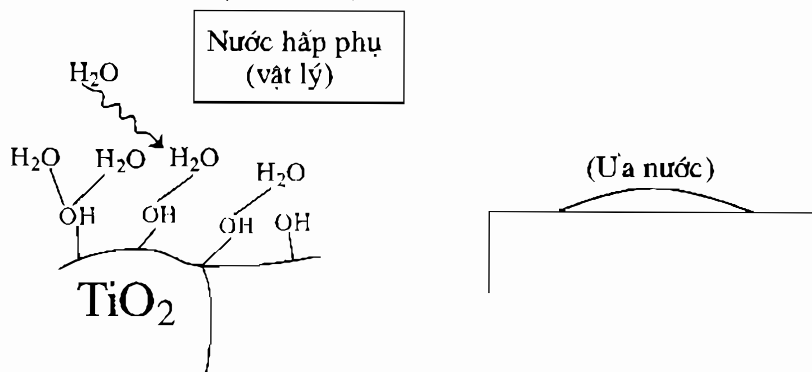
Hình 3.28. Bước 1

Bước 2: Khi chiếu ánh sáng vào, chất xúc tác quang hóa sẽ phân tách phân tử kỵ nước và nước hấp phụ (hóa học) nổi lên trên bề mặt (Hình 3.29).



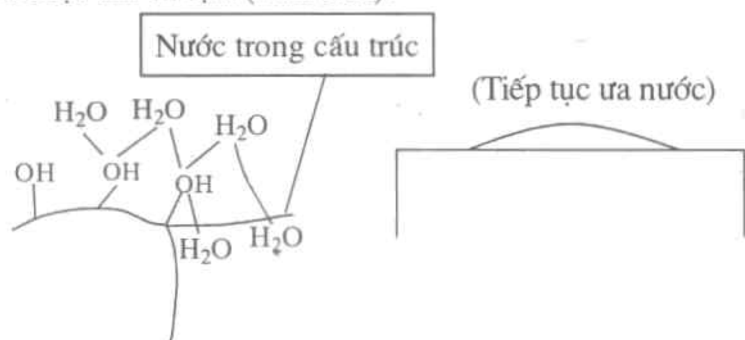
Hình 3.29. Bước 2

Bước 3: Nước hấp phụ (hóa học) bên trên sẽ hấp phụ (vật lý) và liên kết với nước khác (Hình 3.30).



Hình 3.30. Bước 3

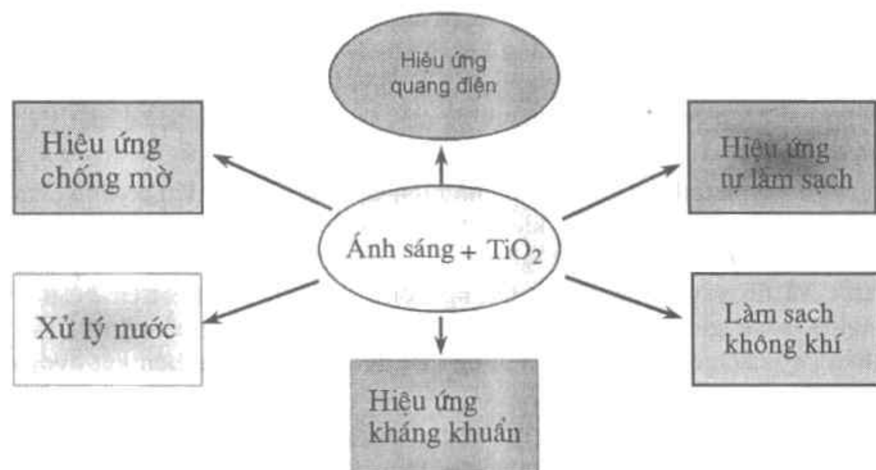
Bước 4: Nước hấp phụ (vật lý) trở thành cấu trúc khi khuếch tán bề mặt và được làm ổn định (Hình 3.32).



Hình 3.32: Bước 4

II.7. Ứng dụng của xúc tác nanô TiO_2

Hình 3.33 trình bày những ứng dụng của hoạt tính xúc tác quang hóa titanium dioxide. Như đã nói từ trước, trong vòng 10 năm qua sự xúc tác quang hóa đã ngày càng trở nên hấp dẫn đối với ngành công nghiệp phát triển công nghệ cho lọc nước và không khí. So sánh với các cách xử lý oxy hóa tiên tiến hiện nay thì công nghệ xúc tác quang hóa có nhiều ưu điểm hơn, ví nhụ như dễ dàng lắp đặt và hoạt động ở nhiệt độ môi trường, không cần phải xử lý thêm sau khi hoàn thành, mức tiêu thụ năng lượng thấp do đó giá cả cũng thấp.



Hình 3.33. Những ứng dụng chính của quang xúc tác titanium dioxide

Bảng 2. Tính chất và khả năng ứng dụng của xúc tác TiO_2

Tính chất	Lợi ích
Xúc tác quang hóa	Dần dần phá vỡ và làm mềm chất bẩn hữu cơ trên bề mặt kính Không cho các vật liệu hữu cơ tích tụ lại trên bề mặt của kính, các vật liệu này có thể làm hỏng tính chất ưa nước của vật liệu.
Ưa nước	Hoạt động làm dàn nước giúp hiệu quả hơn trong việc rửa bề mặt kính Cho phép bề mặt kính khô tự nhiên mà hầu như không có đốm hoặc vệt bẩn Giúp bề mặt kính khô nhanh hơn.
Tính chất quang nhiệt	Hệ số truyền tia UV giảm xuống khoảng 40% mà không làm giảm độ trong sáng của cửa sổ Mặt ngoài của kính SunClean trông sáng hơn Hệ số thu nhiệt mặt trời tăng lên khoảng 0,05 điểm so với kính thông thường.
Lớp phủ bền áp dụng theo quy trình xử lý được PPG cấp phép	Lớp phủ bền, thời gian sống lâu.

II.7.1. Bề mặt tự sạch

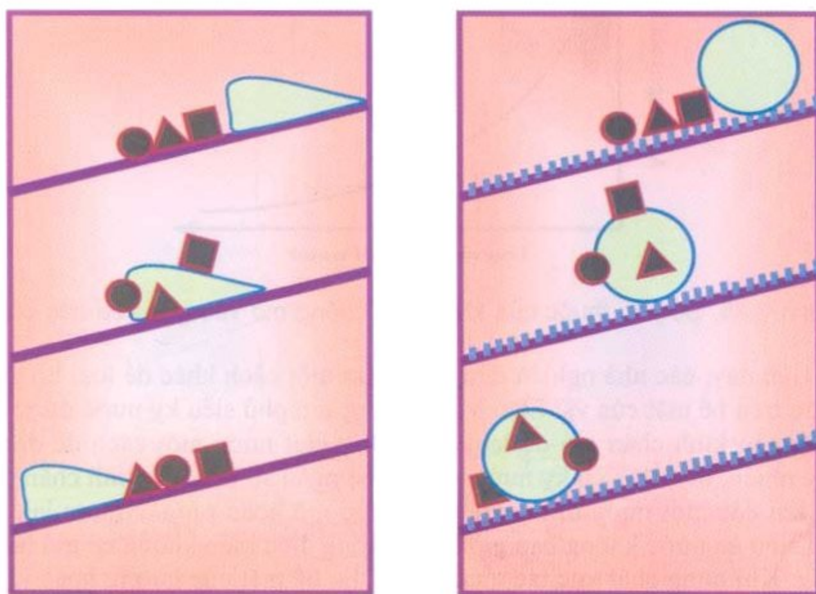
Trên thực tế, việc phải làm sạch bề mặt của các vật liệu xây dựng như ngói, mặt chính của nhà, kính cửa sổ đang gây ra những rắc rối đáng kể như phải tiêu tốn rất nhiều năng lượng và các chất tẩy rửa hóa học, và do đó giá thành cũng rất cao. Để hiện thực hóa bề mặt vật liệu tự làm sạch ta có hai cách cơ bản: hình thành bề mặt siêu kỵ nước hoặc bề mặt siêu ưa nước.

Thế nào là tính kỵ nước, đúng như tên gọi của nó, vật liệu có tính chất này có phản ứng chống lại khi tương tác với nước, trái với vật liệu ưa nước. Các vật liệu kỵ nước ("ghét nước") có ít hoặc không có sự hấp phụ nước và do vậy nước có xu hướng đọng thành giọt trên trên bề mặt (nghĩa là các giọt riêng rẽ). Vật liệu kỵ nước có sức căng bề mặt thấp và không có các gốc hoạt động trên bề mặt để tạo thành các liên kết hydro với nước.

Mức độ thấm nước của một chất rắn trong điều kiện không khí thông thường phụ thuộc vào mối quan hệ giữa các sức căng bề mặt chung (nước/ không khí, nước/ chất rắn và chất rắn/ không khí). Tỷ lệ giữa các sức căng này quyết định góc tiếp xúc của giọt nước trên bề mặt đã cho.

Góc tiếp xúc = 0° có nghĩa là bề mặt hoàn toàn thấm nước, và khi góc tiếp xúc là 180° thì bề mặt hoàn toàn không thấm nước. Bề mặt kỵ nước có tính thấm thấp và góc tiếp xúc khoảng 100° đã được biết đến từ lâu. Góc này càng rộng thì độ bám dính càng thấp. Khi góc tiếp xúc giảm xuống thì giá trị độ bám dính (bề mặt ưa nước) tăng.

Bằng cách áp dụng vi cấu trúc bề mặt của thực vật vào các vật liệu thực tế ta có thể phát triển được bề mặt siêu kỵ nước. Bề mặt không thấm nước của thực vật đã được biết đến trong nhiều năm. Bề mặt không thấm nước như vậy cũng có tính chất tự làm sạch mà từ trước đến nay không được chú ý tới. Gần đây, Barthlott và cộng sự qua lá sen đã kiểm nghiệm và chứng minh sự tương quan giữa vi cấu trúc, tính thấm nước và các chất ô nhiễm một cách chi tiết. Nó được gọi là hiệu ứng lá sen do nó có thể được chứng minh một cách rõ ràng trên những chiếc lá lớn của cây sen. Bề mặt vi nhám (microrough) có các góc tiếp xúc lớn hơn 130°. Điều này có nghĩa là, độ bám dính của nước cũng như của hạt bụi bị giảm mạnh. Những giọt nước mà tiếp xúc với bề mặt này sẽ ngay lập tức bị phân chia thành những giọt nhỏ. Các hạt bụi bám vào bề mặt giọt nước nhỏ và bị cuốn khỏi bề mặt nhám của lá khi các giọt nước nhỏ rơi xuống (Hình 3.34).

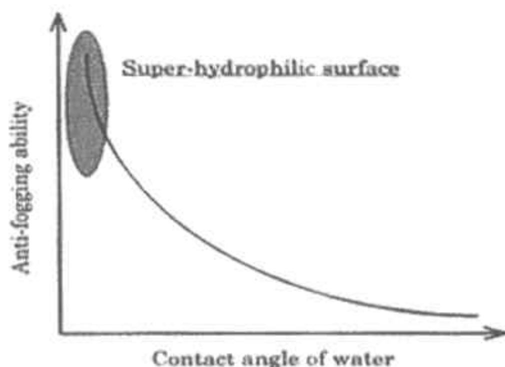


Hình 3.34. Hiệu ứng lá sen

Khi chiếu tia UV vào TiO_2 dạng anatase được ta thu được các góc tiếp xúc rất hẹp (<1°). Những vật liệu này có tính chất đặc biệt là "hấp dẫn" chứ không "cự tuyệt" nước (siêu thấm nước). Giọt nước dàn trên bề mặt tấm kính thay vì tạo thành những giọt nhỏ. Khi ngừng việc chiếu xạ thì đặc tính siêu thấm nước này còn duy trì được trong khoảng hai ngày. Hơn nữa, việc chiếu xạ UV cho titanium dioxide sẽ tạo thành các chất có khả năng ôxy hóa và phân hủy rất nhiều loại vi khuẩn, vật liệu vô cơ và hữu cơ.

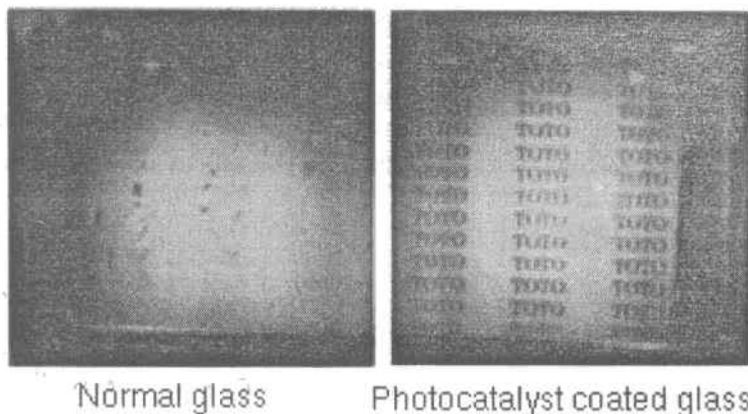
II.7.2. Tính chất chống mờ

Hơi nước làm mờ gương và kính rất dễ dàng do hơi ẩm trong không khí bị làm lạnh và rất nhiều giọt nước tạo thành trên bề mặt của vật liệu sử dụng. Tuy nhiên, khi sử dụng lớp phủ siêu ưa nước, thì nước không thể tồn tại dưới dạng giọt, mà tản rộng ra trên bề mặt siêu ưa nước. Hình 3.35 cho thấy sự phụ thuộc của khả năng chống sương mù vào góc tiếp xúc của nước.



Hình 3.35. Sự phụ thuộc của khả năng chống mờ vào góc tiếp xúc của

Gần đây, các nhà nghiên cứu đã đưa ra một cách khác để loại bỏ giọt nước trên bề mặt của vật liệu. Ví nhụ như, lớp phủ siêu kỵ nước được sử dụng cho kính chắn gió để loại bỏ những giọt nước một cách dễ dàng. Tuy nhiên, bề mặt siêu kỵ nước không thể ngăn sự làm mờ kính chắn gió trừ khi các giọt nước bị rơi xuống do sức gió hoặc rung. Ngược lại, bề mặt siêu ưa nước không bao giờ bị mờ trong điều kiện không có gió hoặc rung. Khi dùng chất xúc tác quang hóa cho bề mặt của gương hoặc kính vẫn giúp gương và kính giữ được bề mặt trong sáng mà không bị mờ trở lại. Hình 3.36 cho thấy sự khác nhau của kính bình thường và kính phủ chất xúc tác quang hóa cùng bị mờ do hơi nước.



Hình 3.37. Mức độ mờ hơi nước khác nhau giữa gương thông thường và gương phủ chất xúc tác quang hóa

Mặc dù gương bình thường bị hơi nước làm mờ nhưng gương siêu ưa nước vẫn trong. Theo cách này, công nghệ siêu ưa nước có thể dễ dàng được áp dụng cho các sản phẩm kính và gương chống mờ với giá thành rẻ.

Phép đo góc tiếp xúc được tiến hành để kiểm tra sự thay đổi tính thấm bề mặt của mẫu đa tinh thể anatase khi chiếu tia UV. Mật độ công suất của tia UV trong thí nghiệm này là 1 mW/cm^2. Như cho thấy trong hình, góc tiếp xúc với nước giảm xuống cùng với thời gian chiếu tia UV. Ba tiếng đồng hồ là đủ để tạo nên một bề mặt ưa nước cao. Góc tiếp xúc cuối cùng với nước hầu như bằng không. Khi góc tiếp xúc nhỏ hơn 58^o ta có thể quan sát thấy tính chất chống mờ trên bề mặt bao phủ bởi hơi nước. Hình 23b cho thấy sự phụ thuộc vào thời gian của góc tiếp xúc với nước của mẫu trong bóng tối. Góc tiếp xúc ban đầu hầu như bằng không sau khi làm thấm nước hoàn toàn bằng chiếu đủ UV. Bề mặt từ từ biến đổi lại thành trạng thái kỵ nước. Sự biến đổi từ kỵ nước thành ưa nước được giải thích bằng cách cho rằng các vị trí Ti^{+}_{4} trên bề mặt bị quang khử thành trạng thái Ti_3^+ và tạo ra các khoảng trống oxy, và sau đó nước phân ly bị hấp phụ vào trong các khoảng trống đó. Quá trình này về thực chất được coi là tương tự như quá trình khử bề mặt Ti_4^+ thành Ti_3^+ gây ra bởi phún xạ ion Ag, khi chiếu chùm electron và chiếu tia UV năng lượng cao.

Nếu màng TiO_2 được phủ lên trên bề mặt của thủy tinh natri – vôi (soda – lime glass) thông thường sẽ tạo ra hoạt tính xúc tác quang hóa cao. Tuy nhiên, ta biết rằng việc khuếch tán các ion Na^+ vào lớp màng

TiO_2 mới hình thành từ đế thủy tinh SL trong quá trình xử lý nhiệt sẽ làm giảm đáng kể hoạt tính xúc tác quang hóa.

Fujishima và Narasinga đã chế tạo màng mỏng TiO_2 trên các đế khác nhau, ví nhụ như như thạch anh, thủy tinh natri – vôi (SLG), và đế SLG đã phủ bằng SiO_2 (SiO_2/SLG) bằng phương pháp phun nhiệt phân, và kết quả cho thấy rằng TiO_2 phủ trên SiO_2/SLG có hoạt tính xúc tác cao hơn nhiều so với của màng TiO_2 phủ trên SLG trần.

II.7.3. Hiệu ứng diệt khuẩn

Chất xúc tác quang hóa không thích hợp để phá vỡ một số lượng lớn các chất cùng một lúc, nhưng nó có hiệu quả cao trong việc phá vỡ các chất đang lớn lên, những chất này ban đầu có số lượng nhỏ như virus hoặc vi khuẩn. Sự khác biệt với tác nhân kháng khuẩn bạc là ở chỗ tác nhân kháng khuẩn có thể phá hủy vi khuẩn chết và một chất độc có tên là nội độc tố được tiết ra sau khi giết chết vi khuẩn. Cũng như vậy, một số chất bẩn có thể được loại bỏ bằng phản ứng xúc tác quang hóa nên nó có những ưu điểm nhất định trong việc duy trì hiệu ứng kháng khuẩn mà không cần lau.

II.7.4. Làm sạch không khí và khử mùi

Việc khử NO_x bằng cách phủ titanium oxide lên mặt đường xa lộ đang được tiến hành ở Osaka. Phương pháp này không có hiệu quả cần thiết khi sử dụng trong môi trường ngoài trời, và điểm mấu chốt là làm thế nào để có thể bổ sung NO_x vào lớp phủ titanium oxide. Một dự án quan trọng trong việc làm sạch không khí ở tất cả các công trình lớn và tường ngoài bằng titanium oxide đang được xem xét. Cũng như vậy, người ta đang xem xét đến việc làm sạch không khí và khử mùi bằng cách chiếu tia UV vào bộ lọc đã được xử lý với titanium oxide của thiết bị làm sạch không khí sử dụng trong nhà. Chất bẩn mà bị giữ lại trong bộ lọc có thể bị loại bỏ bởi chất xúc tác quang hóa, do vậy không cần phải thay bộ lọc.

II.7.5. Chức năng tự làm sạch

Bề mặt vật liệu được giữ sạch khi số lượng tia UV vượt quá số lượng bụi bám trên bề mặt. Do tính chất siêu ưa nước đã được nói đến, nên bụi hầu như không bám dính, và thậm chí cả khi đã bám dính nó cũng rất dễ dàng bị rửa đi trong nước. Công ty Toshiba Lighting and Technolgy đã thử lắp đặt trên đường và hầm đồ thủy tinh chiếu sáng, và cuộc thử nghiệm đã chứng minh lượng bụi đã giảm đáng kể do sự tự chiếu sáng

(auto emission). Do cần duy trì chiếu sáng trên đường nên đòi hỏi một lượng lớn lao động và chi phí đáng kể, và đó là nguyên nhân của tắc ngẽn giao thông trên xa lộ, nên việc chiếu sáng sử dụng chất xúc tác TiO_2 được mong đợi sẽ được nhân rộng. Hơn nữa, các ứng dụng của chất xúc tác TiO_2 cho vật liệu xây dựng huỳnh quang polymer (fluoropolymer) sử dụng cho tòa thị chính Tokyo hoặc xi măng trát ngoài cho các vật liệu xây tường cũng được xem xét.

II.7.6. Tính chất siêu ưa dầu và ưa nước

Chiếu tia UV lên bề mặt của TiO_2 sẽ tạo ra tính chất ưa nước rất cao khi góc tiếp xúc của nước là 5^o hoặc nhỏ hơn. Tình trạng này duy trì trong vài giờ cho đến một tuần và sau đó từ từ biến mất. Hiện tượng này có thể hiểu được giống như tính chất ưa nước gây ra bởi sự phá vỡ do phản ứng xúc tác quang hóa, trong phản ứng này, chất bẩn hữu cơ hấp thụ trên bề mặt TiO_2 trở nên kỵ nước. Tuy nhiên, hiện tượng hoàn toàn mới xảy ra trên bề mặt TiO_2 có thể dự đoán căn cứ vào một số thực nghiệm. Hơn nữa, trên bề mặt TiO_2 sau khi chiếu tia UV có tính siêu ưa dầu, nó có ái lực cao với dầu. Cả hai chất bẩn có cơ sở là nước và dầu đều rất khó bám dính trên bề mặt lưỡng tính như vậy (amphipathic surface), ngay cả khi chúng bám dính, chúng cũng dễ dàng bị rửa đi trong nước. Bên cạnh hiệu ứng tự làm sạch, hiệu ứng chống mờ cho cửa sổ và kính bị bám bẩn đang được xem xét nhờ vào ứng dụng của tính chất siêu ưa nước. Các ứng dụng này được áp dụng cho gương phòng tắm, kính ô tô và cửa chắn.

II.7.7. Cửa sổ tự sạch

Công nghệ sơn phủ mang lại những lợi ích tiêu dùng to lớn cho các gia đình và ngành công nghiệp xây dựng dân dụng. Kính tôi (tempered glass) nâng cao độ an toàn, trong khi đó kính E thấp (low-E glass) giúp các gia đình cảm thấy ấm áp trong mùa đông, mát mẻ trong mùa hè, do đó giảm chi phí nhiên liệu. Hiện nay, kính tự sạch đã có bán trên thị trường và được thiết kế giúp cuộc sống của các gia đình trở nên thoải mái hơn.

II.7.8. Xúc tác quang hóa TiO_2 làm sạch môi trường

Hệ xúc tác TiO_2 /UV được nghiên cứu ứng dụng xử lý môi trường độc hại, tiêu biểu nhất là sử dụng hệ xúc tác này để phân hủy dung dịch thuốc nhuộm thải ra từ công nghệ dệt nhuộm. Chính vì vậy, nhiều công trình nghiên cứu phân hủy phẩm nhuộm bằng hệ xúc tác TiO_2 với năng lượng ánh sáng mặt trời. Tia UV trong ánh nắng mặt trời chiếm khoảng

5% có khả năng kích thích chất xúc tác quang TiO_2. Công nghệ xử lý chất thải dệt nhuộm bằng hệ TiO_2 ánh sáng mặt trời có nhiều ưu điểm:

Nguyên liệu TiO_2 có nhiều, giá thành tương đối rẻ

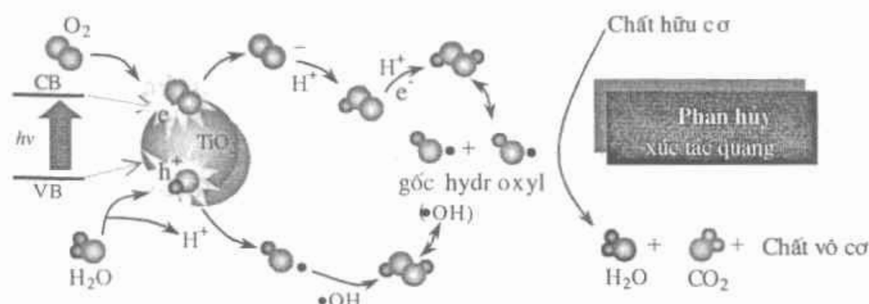
TiO_2 bền môi trường, trơ sinh học, tính ổn định cao

Quá trình xử lý có hiệu quả cao

Công nghệ không phức tạp

Sử dụng ánh nắng mặt trời

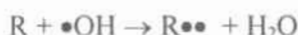
Quá trình phân hủy các chất hữu cơ, phẩm nhuộm bởi hệ xúc tác TiO_2 xảy ra theo trình tự sau:



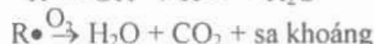
Hình 3.38. Quá trình phân hủy chất hữu cơ bởi xúc tác TiO2

Các phân tử TiO_2 hấp thụ năng lượng ánh sáng hoạt hóa như cơ chế trình bày trong phần I.4.

Oxy hóa các thành phần hữu cơ

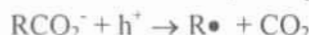


$$R + \bullet OH \rightarrow R\bullet\bullet + H_2O$$



$$R\bullet \xrightarrow{O_2} H_2O + CO_2 + \text{sa khoáng}$$

Trong trường hợp trong môi trường có axit hữu cơ cacboxylic các lỗ trống phản ứng trực tiếp với axit sinh ra CO_2 theo phản ứng quang-Kolbe



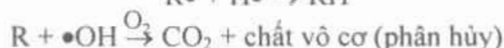
$$RCO_2^- + h^+ \rightarrow R\bullet + CO_2$$



$$2R\bullet \rightarrow R_2$$



$$R\bullet + H\bullet \rightarrow RH$$



$$R + \bullet OH \xrightarrow{O_2} CO_2 + \text{chất vô cơ (phân hủy)}$$

Trong trường hợp phẩm nhuộm chứa nitơ, azo, phản ứng oxy hóa quang phân hủy xảy ra theo cơ chế:



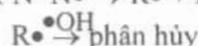
$$R\bullet N{=}N\text{-}R' + \bullet OH \rightarrow R\text{-}N{=}N\bullet + R'\text{-}OH$$



$$R\text{-}N{=}N\text{-}R' + H\bullet \rightarrow R\text{-}N{=}N\bullet + R'\text{-}H$$

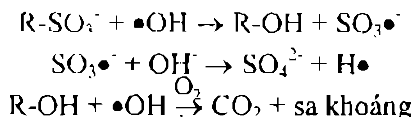


$$R\text{-}N{=}N\bullet \rightarrow R\bullet + N_2$$



$$R\bullet \xrightarrow{\bullet OH} \text{phân hủy}$$

Khi phẩm nhuộm có chứa lưu huỳnh dạng $-SH$, $-SO_3H$, cơ chế phân hủy xảy ra như sau:



$$R\text{-}SO_3^- + \bullet OH \rightarrow R\text{-}OH + SO_3\bullet^-$$
$$SO_3\bullet^- + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H\bullet$$
$$R\text{-}OH + \bullet OH \xrightarrow{O_2} CO_2 + \text{sa khoáng}$$

Như vậy, kết quả của quá trình phân hủy phẩm nhuộm do xúc tác phân hủy quang TiO_2 là phân hủy các thành phần thải ra từ công nghệ dệt nhuộm thành khí CO_2, nước và sa khoáng. Công nghệ này đã được triển khai ứng dụng làm sạch môi trường ở các khu công nghiệp dệt nhuộm mang lại hiệu quả cao trong việc làm sạch môi trường và kinh tế.

II.7.9. Xúc tác quang hóa TiO_2 với hiệu ứng quang điện

Trong những năm gần đây, năng lượng đã trở thành vấn đề quan trọng nhất. Điều đó đã thúc đẩy các nhà khoa học nghiên cứu phát triển những nguồn năng lực mới có khả năng tái sinh và thân thiện môi trường. Pin mặt trời hữu cơ cảm ứng thuốc nhuộm (Dy sénitive solar:DSSC) là một trong những giải pháp đang được nghiên cứu. Trong cấu tạo của pin mặt trời cảm ứng thuốc nhuộm DSSC, TiO_2 đóng vai trò chất xúc tác cho quá trình oxy hoá khử tạo nguồn điện trong pin.

Phần IV

POLYME CẤU TRÚC NANO VÀ NANOCOMPOSIT

Chương 1

POLYMER CẤU TRÚC NANO

I. Mở đầu

Trong suốt nửa cuối của thế kỷ 20, các nhà hóa học polymer đã phát triển thành công các công cụ cần thiết nhằm điều khiển các thông số cấu trúc phân tử khác nhau trong các cao phân tử tổng hợp, trong đó bao gồm trọng lượng phân tử và tính đa phân tán của chúng, tính ổn định lập thể và tính ổn định khu vực, địa hình học của tính liên kết đơn vị tuần hoàn (repeat unit connectivity) như trong trường hợp dendrimer và đến một chừng mực giới hạn thậm chí là cả sự phân bố chuỗi copolymer. Tuy nhiên, việc điều khiển ở mức độ tổ chức cao hơn, cụ thể là hình dạng mạch và sau đó sắp xếp các mạch có kích thước vĩ mô là nhiệm vụ khó khăn hơn. Việc điều khiển tổ chức phân tử trong kích thước nanomet và sau đó sắp xếp các thực thể thang nanô nhằm tới chế tạo polymer cấu trúc nanô. Để nghiên cứu lớp vật liệu này, ta không cần quan tâm đến trật tự cấu trúc cấp độ phân tử có kích thước dưới nanomet mà chỉ tập trung vào sự tạo thành của các vật thể polymer kích thước nanomet như khối cầu nanô, viên nang nanô (nanocapsule), sợi nanô, nanotube... Trong chương này sẽ trình bày về cả hai bình diện này một cách riêng rẽ, nói rõ những phương pháp khác nhau đang được dùng để đạt được mục đích này.

I.1. Giới thiệu về polymer cấu trúc nanô

Các nỗ lực điều khiển trật tự phân tử ở kích thước ngày càng nhỏ hơn trong cao phân tử đang được thực hiện. Bằng công nghệ hiện đại, kỹ thuật cao, công nghệ nanô, ta có thể điều khiển được tổ chức cấu trúc có trật tự trong phạm vi rộng trong cấu trúc cao phân tử mô phỏng theo cấu trúc và vẻ đẹp hài hòa của tự nhiên. Việc điều khiển cấu trúc nanô ở các hệ polymer tổng hợp thông qua việc điều chỉnh cấu trúc và kích thước ở phạm vi kích cỡ 1-

100 nm, đến những kích thước lớn hơn vài micron cũng nằm trong phạm trù này. Ở các hệ polymer tổng hợp, việc điều khiển cấu trúc nanô đã thực hiện được thông qua hai phương pháp riêng biệt: phương pháp thứ nhất sử dụng các copolymer khối và phương pháp thứ hai sử dụng các chất hoạt tính bề mặt. Gần đây đã xuất hiện nhiều công trình nghiên cứu cả hai phương pháp để tạo ra cấu trúc nanô polymer. Các copolymer khối tạo thành các khối kết tụ kích thước nanomet với nhiều kích cỡ và hình dạng khác nhau. Các copolymer này cũng tạo nên nhiều loại pha trung gian trong phạm vi từ tập hợp micellar cho tới các pha xoắn ốc liên tục kép phức tạp hơn khi hòa tan trong một dung môi thích hợp (hoặc hỗn hợp dung môi), dung môi này có chức năng là dung môi chọn lọc khối (block- selective solvent), nghĩa là một môi trường mà hoạt động như một dung môi tốt cho khối này nhưng lại là một dung môi không tốt cho khối khác. Bằng việc sử dụng những hình thái học pha riêng rẽ cùng với phương pháp tạo liên kết ngang miền riêng biệt đã tạo ra nhiều loại cấu trúc nanô polymer. Phương pháp thứ hai là sử dụng nhiều loại hình thái học tập hợp tạo thành bởi các chất hoạt tính bề mặt. Một lần nữa ở đây các phương pháp hoặc là dựa trên sự cố định trực tiếp bằng trùng hợp các pha kích thước nanô có trật tự, các pha được tạo thành bởi các chất hoạt tính bề mặt có khả năng trùng hợp được kết cấu một cách thích hợp, hoặc các phương pháp này sử dụng việc phân chia chọn lọc các monomer bên trong các miền riêng biệt sau đó trùng hợp để tạo ra cấu trúc mà cấu trúc này phản ánh hình thái học tập hợp chất hoạt tính bề mặt ban đầu. Cả hai phương pháp đều sử dụng copolymer khối và chất hoạt tính bề mặt đã được chú ý đáng kể trong thập kỷ vừa qua.

Copolymer khối tạo nên một trong các kiểu cấu trúc cơ bản trong số rất nhiều phương pháp để tạo nên các hệ polymer cấu trúc nanô. Phần đầu của chương này sẽ đề cập đến các nguyên tắc cơ bản trong việc điều chế copolymer khối, cùng giới thiệu về các phương pháp trùng hợp living, các phương pháp này là công cụ tổng hợp quan trọng nhất để tạo thành copolymer khối. Các phương pháp khác nhau sử dụng hình thái học chia tách pha khối để tạo thành cấu trúc nanô, từ nanofiber, nanotube và kênh nano... Tương tự, sẽ đề cập tới các phương pháp sử dụng dung môi chọn lọc khối để tạo ra các pha dung môi (lyotropic phase), các phương pháp để cố định/ cô đặc lâu dài nhằm tạo ra các vật thể cao phân tử như khối cầu nanô và xốp nanô. Phần cuối sẽ mô tả các phát triển đáng chú ý của các phương pháp dựa trên chất hoạt tính bề mặt để điều chế các khối cầu nanô rỗng và các hệ polymer mao quản nanô (nanoporous).

I.2. Điều khiển cấu trúc polymer

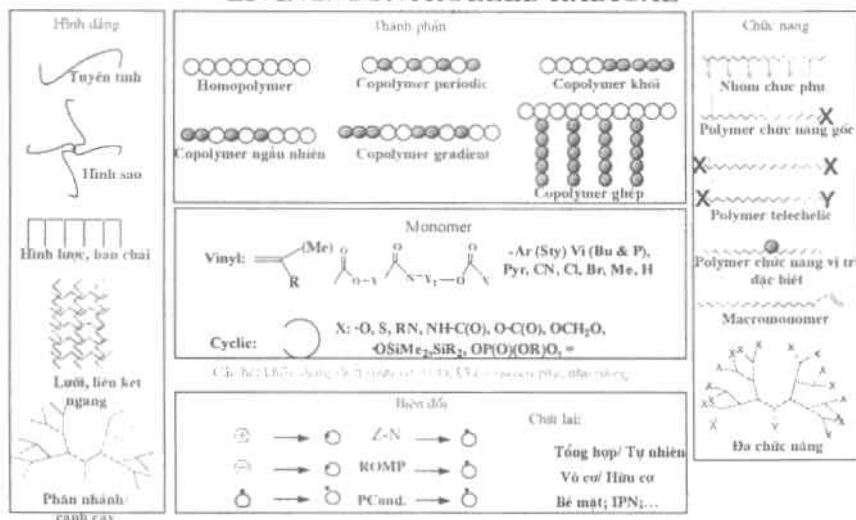
Không giống như các phân tử nhỏ tổ chức thành mạng tinh thể, các phân tử polymer thường không sắp xếp theo kiểu có trật tự để tạo thành chất rắn vĩ mô. Đó là do các mạch polymer dài có thể nhận vô số hình dạng có năng lượng giống nhau. Kết quả là tạo thành bộ sưu tập không đồng nhất về mặt địa hình học của các thực thể phân tử mà các thực thể này không thể dễ dàng tạo thành một chất rắn phân tử tinh thể tiêu biểu được. Vấn đề này trở nên nan giải hơn khi đề cập đến polymer tổng hợp, đó là cấu trúc phân tử không đồng nhất do sự phân bố của trọng lượng phân tử (chiều dài mạch), cấu trúc không theo quy luật do tính phức tạp về mặt hóa học lập thể và hóa học vùng, và sự phân bố chuỗi monomer trong trường hợp của các copolymer (là các polymer có nhiều hơn một loại đơn vị monomer). Trong những thập kỷ gần đây, các vấn đề này được chú ý nghiên cứu để làm thay đổi các mức độ hoàn thiện bằng cách điều chỉnh khéo léo cấu trúc chất xúc tác, nhiệt độ trùng hợp và các điều kiện phản ứng khác. Trong số nhiều tính không đồng nhất về mặt cấu trúc, thì việc điều chỉnh hai yếu tố sau là rất quan trọng để phát triển polymer cấu trúc nanô. (i) Điều chỉnh chính xác chiều dài của mạch polymer và (ii) sự tạo thành của các copolymer khối, trong đó có hai (hoặc nhiều hơn) loại monomer (các đơn vị tuần hoàn) bị chia tách liên tục dọc theo khung chính polymer. Việc điều chỉnh cả hai tính chất này là do sự phát triển của phương pháp chế tạo polymer đặc biệt "trùng hợp living".

II. Trùng hợp living

II.1. Cơ chế trùng hợp living

Trùng hợp living hạn chế trong phạm vi trùng hợp phát triển mạch, trong đó monomer được biến đổi thành polymer hoạt tính phản ứng (chất khơi mào, I) thông qua phản ứng dây chuyền động học (Sơ đồ I). Trong phản ứng trùng hợp gốc thông thường, một hạn chế nội tại của quá trình phát triển mạch, đó là xảy ra các phản ứng đóng mạch (termination reaction) dẫn tới sự tạo thành của các mạch chết, đó là các mạch không có khả năng phát triển thêm.

**TRÙNG HỢP GỐC SỐNG CÓ ĐIỀU KHIỂN
LIVING/ CONTROLLED RADICAL**

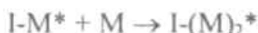


Khơi mào



$$I^* + M \rightarrow I\text{-}M^*$$

Phát triển



$$I\text{-}M^* + M \rightarrow I\text{-}(M)_2^*$$



$$I\text{-}(M)_n^* + M \rightarrow I\text{-}(M)_{n+1}$$

* thể hiện mạch hoạt động

Đóng mạch

$I\text{-}(M)_{n+1}^* + X \rightarrow I\text{-}(M)_{n+1}\text{-}X$ trong đó X là tác nhân đóng mạch nói chung

Mạch chết

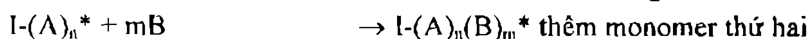
Sơ đồ 1. Quá trình trùng hợp mạch điển hình diễn tả các bước khác nhau trong trùng hợp

Hơn nữa, do cả hai giai đoạn khơi mào và đóng mạch thường xảy ra trong toàn bộ khoảng thời gian trùng hợp, nên chiều dài mạch phát triển theo tính chất thống kê. Một cách để khắc phục hạn chế này đó là phát triển phương pháp trùng hợp mạch không có quá trình đóng mạch, trong khi quá trình khơi mào diễn ra trong khoảng thời gian tương đối ngắn so với quá trình phát triển mạch polymer. Tiêu chuẩn thứ nhất đảm bảo rằng không có mạch chết nào được tạo ra trong quá trình trùng hợp, trong khi tiêu chuẩn thứ hai đảm bảo rằng tất cả các mạch về cơ bản phải phát triển đến cùng một chiều dài (và cùng số đơn vị monomer) ở bất cứ thời gian nhất định nào trong khi trùng hợp. Việc điều chỉnh cấu trúc của mạch

polymer liên quan đến tính chất thứ nhất đảm bảo rằng các đầu mạch polymer đang phát triển vẫn sống (living), nghĩa là hoạt động, và có khả năng bổ sung thêm các đơn vị monomer để tăng thêm chiều dài mạch của chúng. Đây là một đặc tính đặc biệt quan trọng của trùng hợp living cho phép điều chế được các copolymer khối. Ví dụ như, sau khi phản ứng hết một loại monomer, ta gọi là monomer A, thì việc bổ sung monomer thứ hai gọi là monomer B có thể tạo thành copolymer hai khối kiểu AB (Sơ đồ 2).

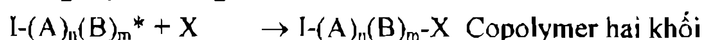


$I^* + nA \rightarrow I\text{-}(A)_n^*$ đầu mạch sống

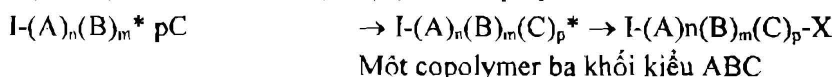


$I\text{-}(A)_n^* + mB \rightarrow I\text{-}(A)_n(B)_m^*$ thêm monomer thứ hai

Đóng mạch cưỡng chế



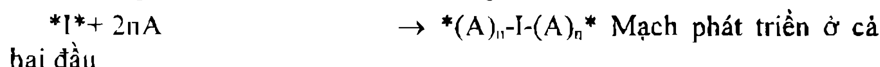
$I\text{-}(A)_n(B)_m^* + X \rightarrow I\text{-}(A)_n(B)_m\text{-}X$ Copolymer hai khối



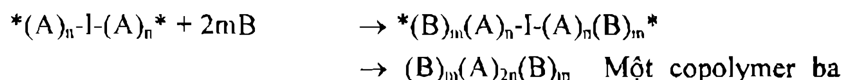
$I\text{-}(A)_n(B)_m^*\ pC \rightarrow I\text{-}(A)_n(B)_m(C)_p^* \rightarrow I\text{-}(A)n(B)_m(C)_p\text{-}X$

Một copolymer ba khối kiểu ABC

Sử dụng chất khơi mào hai chức năng



$^*I^* + 2nA \rightarrow {}^*(A)_n\text{-}I\text{-}(A)_n^*$ Mạch phát triển ở cả hai đầu



$^*(A)_n\text{-}I\text{-}(A)_n^* + 2mB \rightarrow {}^*(B)_m(A)_n\text{-}I\text{-}(A)_n(B)_m^*$

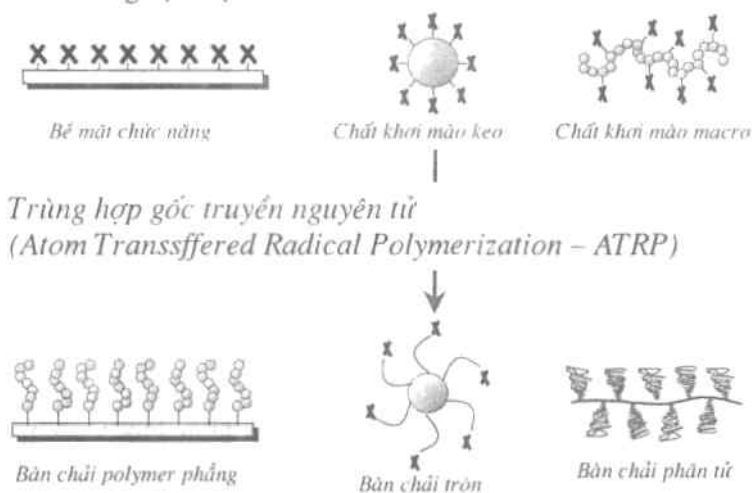
$\rightarrow (B)_m(A)_{2n}(B)_m$ Một copolymer ba khối kiểu ABA

Sơ đồ 2 Trùng hợp copolymer khối bằng các phương pháp trùng hợp living

Bằng cách biến đổi quá trình bổ sung monomer hoặc quá trình sử dụng các chất khơi mào hai chức năng, các chất này tạo thành mạch polymer mọc theo kiểu sống (living) ở cả hai đầu, ta có thể dễ dàng điều chế được nhiều dạng copolymer khối quan trọng khác như copolymer kiểu ba khối ABC hoặc ABA. Nếu không duy trì được độ hoạt động ở hai đầu mạch trong mỗi mạch polymer đơn sẽ dẫn đến copolymer khối bị pha tạp bởi các phân tử homopolymer từ các mạch chết. Một trong số các phương pháp trùng hợp living đầu tiên là trùng hợp anion, phương pháp trùng hợp này là quá trình trùng hợp mạch sử dụng carbanion (như *sec*-butyl lithium) làm chất khơi mào. Phương pháp này có hiệu quả nhất với các monomer như styrene, vinyl pyridine, butadiene, isoprene..., có thể dễ dàng điều khiển được trọng lượng phân tử và tính đa phân tán, cũng như cho phép điều chế được copolymer khối xác định tốt. Trùng hợp living anion là một phương pháp thay thế để điều chế nhiều loại copolymer khối đã được dùng trong chế tạo polymer cấu trúc nanô.

Các phương pháp trùng hợp living khác đã được nghiên cứu rất nhiều là trùng hợp cation living, trùng hợp chuyển hóa nhóm (group-transfer

polymerization), phương pháp dựa trên iniferter (chất kết thúc chuyển hóa, khơi mào mạch), và gần đây là trùng hợp gốc tự do làm trung gian bằng gốc ổn định (stable radical-mediated free-radical polymerization), trùng hợp gốc truyền nguyên tử (ATRP) hình 1.1 và trùng hợp chuyển mạch phân nhánh bổ sung thuận nghịch (reversible addition-fragmentation- chain transfer - RAFT). Hầu hết các phương pháp trùng hợp living sau này là dựa trên sự truyền mạch gốc, và chủ yếu căn cứ vào việc rút ngắn quá trình kết thúc gốc – gốc bằng cách giảm mạnh nồng độ của các vị trí gốc phát triển tích cực. Về cơ bản, điều này có thể thực hiện được bằng cách giữ hoặc biến đổi các vị trí các vị trí gốc tự do đang phát triển tích cực tới các vị trí không hoạt động, trong quá trình cân bằng nhanh thì sử dụng các tác nhân thích hợp. Trùng hợp living, hay thuật ngữ thích hợp hơn là " trùng hợp gốc có điều khiển " đã được quan tâm chú ý đặc biệt trong thập kỷ vừa qua là do phương pháp này tương đối đơn giản và sự thu nhận nhóm chức rất lớn khiến phương pháp này có tính năng đặc biệt.



Hình 1.1. Trùng hợp gốc truyền nguyên tử (ATRP)

Các thông số cấu trúc phân tử tiêu chuẩn cần điều chỉnh trong cấu trúc copolymer khối, đặc biệt là trong cấu trúc nanô polymer, là kích thước tương đối và tính chất của khối. Kích thước tương đối là chiều dài của khối (hay mức độ trùng hợp, nghĩa là số lượng các đơn vị monomer có trong khối), trong khi đó tính chất của khối cần miêu tả kỹ hơn về tính tan, nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g), độ cứng mạch tương đối... Bằng các phương pháp trùng hợp living tiêu chuẩn, kích thước của khối có thể dễ dàng điều chỉnh được bằng tỷ lệ nồng độ monomer trên nồng độ của chất khơi mào. Do vậy, kích thước tương đối của khối có thể được điều

chỉnh rất chính xác. Cho đến nay trùng hợp anion là cách điều chỉnh tốt nhất các thông số này trong copolymer khối. Mặt khác, tính chất của mỗi khối được điều khiển bằng cách chọn lọc monomer; ví dụ như, styrene có thể tạo ra khối có độ cứng tương đối, còn isoprene có thể tạo ra khối mềm. Đó là do T_g của polyisoprene tương đối thấp so với T_g của polystyrene, hiện tượng này theo thuật ngữ đơn giản phản ánh độ cứng cấu tạo tương đối của mạch polymer.

Nhìn chung, bằng các phương pháp trùng hợp living ta có thể dễ dàng điều chỉnh độ dài và tính chất của khối trong copolymer khối.

Các phương pháp tiên tiến hơn dựa trên sự phát triển mạch gốc tự do, mặc dù tạo ra các copolymer khối có hiệu quả, nhưng vẫn chưa đạt được sự chính xác mà phương pháp trùng hợp anion truyền thống có được. Sự phân bố tương đối rộng của độ dài khối và pha tạp homopolymer là hai yếu tố chính khiến các phương pháp tiên tiến hơn thường không đáp ứng được các tiêu chí nghiêm ngặt về cấu trúc phân tử, do các tiêu chí này là vấn đề mấu chốt để phát triển vật liệu polymer cấu trúc nanô. Dù còn có những nhược điểm nhưng các phương pháp này đang ngày càng đóng vai trò quan trọng trong việc phát triển vật liệu polymer cấu trúc nanô.

III. Điều chỉnh hình dạng của polymer

III.1. Trùng hợp polymer hình sao (star polymer)

Polymer hình sao là những polymer phát triển mạch từ trung tâm ra cả ba chiều. Những polymer này có tính chất hóa lý đặc biệt như tính chất cơ học, lưu biến, hình thái học... dù nó ở trạng thái rắn hay dung dịch. Vì vậy, loại polymer hình sao được nhiều nhà nghiên cứu polymer tiến hành nghiên cứu, đặc biệt để chế tạo polymer cấu trúc hạt nanô. Với những tính chất đặc biệt này, polymer cấu trúc hình sao được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như trong lĩnh vực chế tạo vật liệu tổ hợp, chế tạo màng thẩm thấu lọc khí, lọc chất lỏng, ứng dụng trong y sinh học làm chất dẫn thuốc.

Polymer hình sao có phần vỏ cấu tạo bởi nhiều nhánh hoạt tính liên kết với mật độ cao nhưng có độ nhớt thấp. Những polymer hình sao nhận được từ phản ứng trùng hợp ion âm sống (Living Anionic Polymerization - LAP) theo cơ chế sau trong Hình 1.2:

Polymer hình sao có thể chế tạo theo hai phương pháp tiêu biểu:

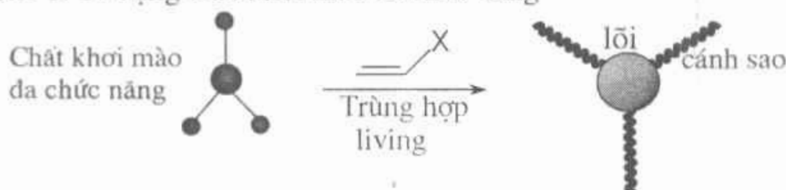
Phương pháp 1: Đầu tiên tạo ra nhiều nhánh liên kết với một lõi (core), tiếp theo đó từ các nhánh này phát triển mạch tạo thành polymer hình sao.

Phương pháp 2: Trước hết tạo ra những nhánh hoạt tính sống (living chains), những nhánh này tiếp tục phản ứng với tác nhân đa chức năng, tác nhân này tiếp tục phản ứng với.tác nhân đa chức năng, tác nhân này

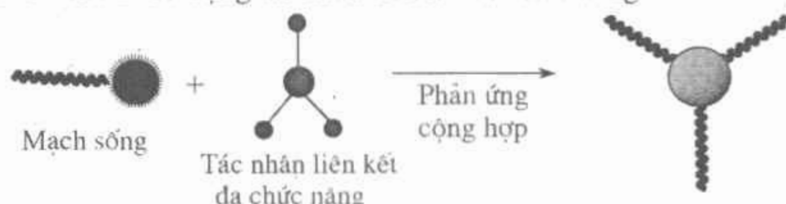
đóng vai trò như một lõi (tâm) của sao (core), tiếp theo là các phản ứng cộng hợp phát triển thành nhánh của ngôi sao.

Việc chế tạo polymer hình sao trong thời gian gần đây được đặc biệt chú ý nghiên cứu.

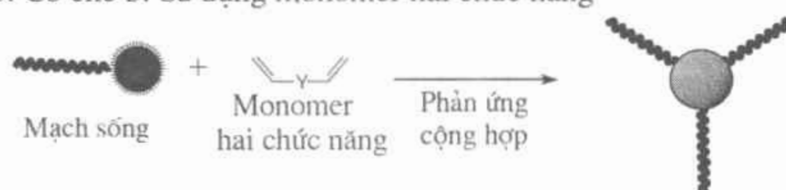
1. Cơ chế 1: Sử dụng chất khơi mào đa chức năng



2. Cơ chế 2: Sử dụng tác nhân liên kết đa chức năng



3. Cơ chế 3: Sử dụng monomer hai chức năng



Hình1. 2. Cơ chế tổng hợp polymer hình sao

a. Tổng hợp polymer hình sao sử dụng chất diphenyletylene (DPE) chức năng

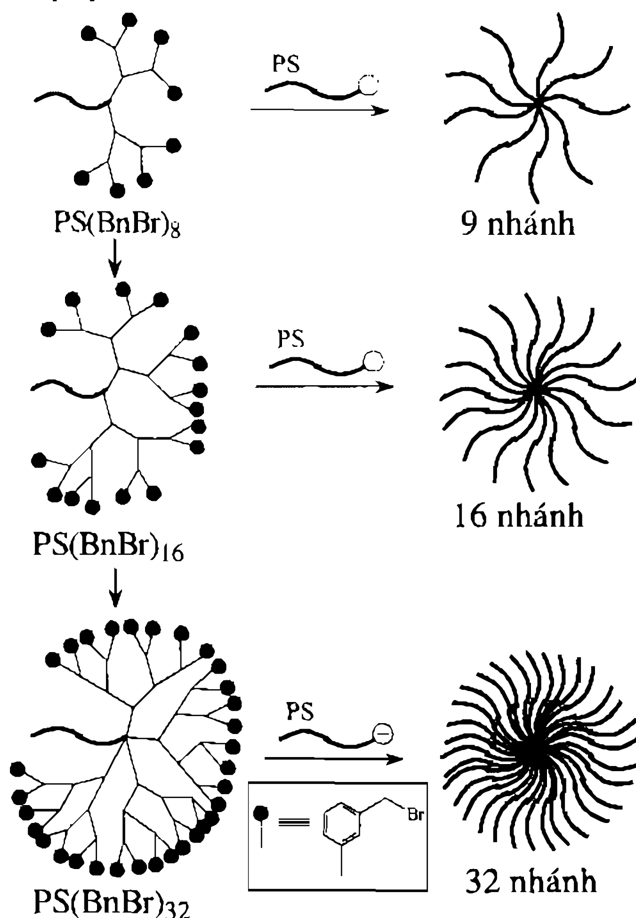
Quirk là người đầu tiên tổng hợp thành công polymer hình sao khi sử dụng DPE chức năng. Tiếp đến năm 1990 nhóm Fujimoto và nhóm Quirk đã sử dụng DPE chức năng tổng hợp ra polymer hình sao bất đối xứng bằng phương pháp trùng hợp anion. Gần đây nhóm Hirao đã tổng hợp polymer hình sao sử dụng PDE sau khi đã gắn thêm gốc hoạt tính. Kết quả là nhóm không những tổng hợp thành công polymer hình sao mà còn tổng hợp được block polymer hình sao và dendrimer. Trong số những nhóm đa chức năng thì benzen chlorite là chất được dùng nhiều nhất vì nó có tính phản ứng cao và có khả năng sử dụng rộng rãi. Hirao đã gắn thêm nhóm methoxy methyl phenyl vào benzen chlorite và tiến hành tổng hợp polymer hình sao. Kết quả đã tổng hợp được nhiều loại polymer hình sao như Hình 1.3.-1.4

Hình 1.3. Polymer đa chức năng từ benzychlorite (BCl_3)

Hình 1. 4. Những dẫn xuất hoạt tính DPE sử dụng tổng hợp polymer hình sao

b. Tổng hợp polymer hình sao bằng phản ứng cộng hợp polymer

Nhóm Hirao đã tổng hợp polymer hình sao bằng phản ứng cộng hợp nhiều nhóm polymer. Đầu tiên họ sử dụng polystyrene có gắn gốc benzen bromit vào đuôi của mạch, tiếp theo phản ứng với gốc hoạt tính DPE, cuối cùng cho tiến hành cộng hợp với polystyrene lithium (PSLi) ta nhận được polymer hình sao nhiều nhánh như hình dưới.



Hình 1.5. Những polymer hình sao tổng hợp bằng phản ứng cộng hợp

Phản ứng này được tiến hành rất nhanh ở nhiệt độ –40 °C trong thời gian 10 phút với hiệu suất 100%.

III.2. Polymer hình bàn chải (polymer brusher)

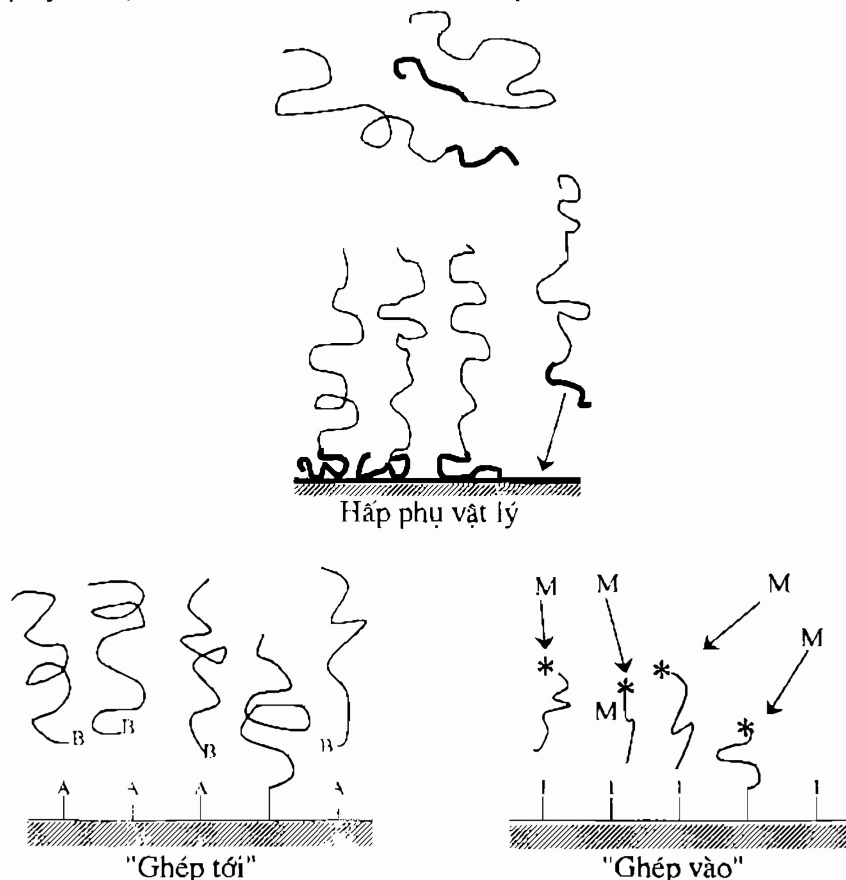
a. Tổng hợp polymer hình bàn chải

Polymer hình bàn chải (Polymer Brusher - PB) có thể được tổng hợp

bằng hai phương pháp chính là phương pháp hấp phụ vật lý (physisabsorption) và phương pháp cộng hóa trị (covalent attachment).

Nguyên lý cơ bản của phương pháp hấp phụ vật lý được trình bày trong Hình 6:

Những block polymer nhận được từ phản ứng trùng hợp block hấp thụ chọn lọc trên bề mặt của thể rắn. Những phần block còn lại của polymer tạo thành hình bàn chải trên bề mặt.

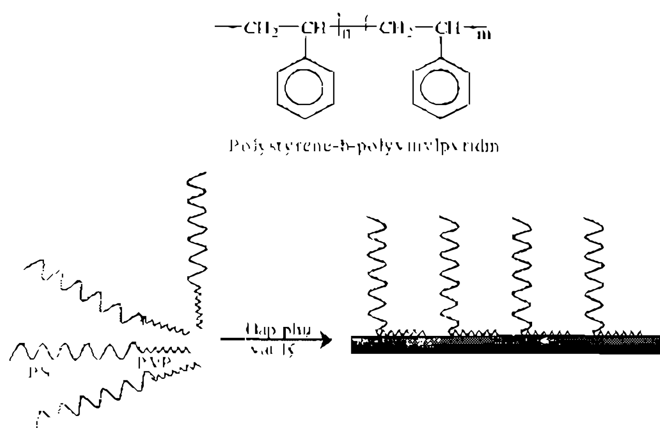


Hình1. 6. Quá trình hình thành polymer bàn chải

Phương pháp cộng hóa trị được chia thành hai cách. Cách thứ nhất là ghép tới (grafting-to) do các nhánh polymer có gốc hoạt tính liên kết với bề mặt vật liệu tạo thành nhánh của bàn chải. Cách thứ hai là ghép vào (grafting from) là quá trình trùng hợp trên bề mặt vật liệu có chất hoạt tính khơi mào phản ứng (surface initiated polymerization). Quá trình này là tự sắp xếp đơn lớp (self-assembled monolayer – SAM). Lớp đơn này có mật độ ghép rất cao.

b. Polymer hình bàn chải theo phương pháp hấp phụ vật lý

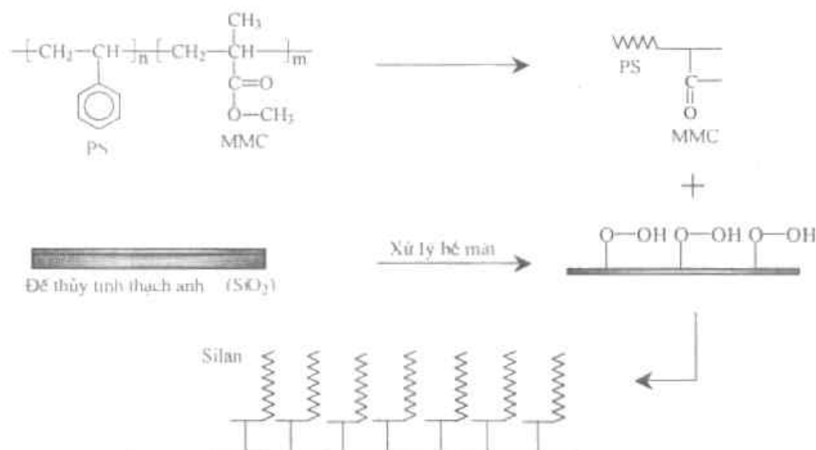
Quá trình hấp phụ vật lý là quá trình thuận nghịch. Quá trình này xảy ra khi trong cấu trúc ở đuôi mạch polymer phản ứng chứa nhóm hoạt tính có khả năng hấp phụ hoặc cao phân tử ở dạng nhũ hóa. Quá trình hấp phụ sảy ra do lực Van der Waals hoặc lực liên kết hydro (hydrogen bonding). Tính chất của những polymer hình bàn chải phụ thuộc nhiều vào cấu trúc hình thể, bề mặt, dung môi của nó. Một ví dụ tiêu biểu của polymer hình bàn chải do Parsonafc tổng hợp từ polystyrene- b-polyvinylpyridine (PS-b-PVP). Bằng việc cho tan trong dung môi lựa chọn là toluen, PS tạo thành cấu trúc bàn chải còn PVP đóng vai trò thân bàn chải như Hình 7:



Hình 1.7 Copolymer PS-PVP hình bàn chải theo cơ chế hấp thụ vật lý

c. Quá trình tự lắp ghép tới (graft-to) tạo polymer bàn chải

Đây là phương pháp chế tạo polymer hình bàn chải thông qua phản ứng cộng hợp giữa polymer có gốc hoạt tính ở cuối mạch hay ở mạch nhánh. Thông thường trong phương pháp trùng hợp gốc sống có điều khiển (LRPC) sẽ tạo ra gốc hoạt tính ở cuối mạch, gốc hoạt tính này cộng hợp với nhóm chức trên bề mặt vật rắn. Kết quả sinh ra polymer hình bàn chải. Mansky đã tiến hành trùng hợp LRPC styrene và methylmethacrylate, khi trải copolymer trên đế thủy tinh, đun nóng ở nhiệt độ 140 oC, phản ứng cộng hợp giữa nhóm carbocyl và silanol tạo ra quá trình tự sắp xếp đơn lớp (SAM).

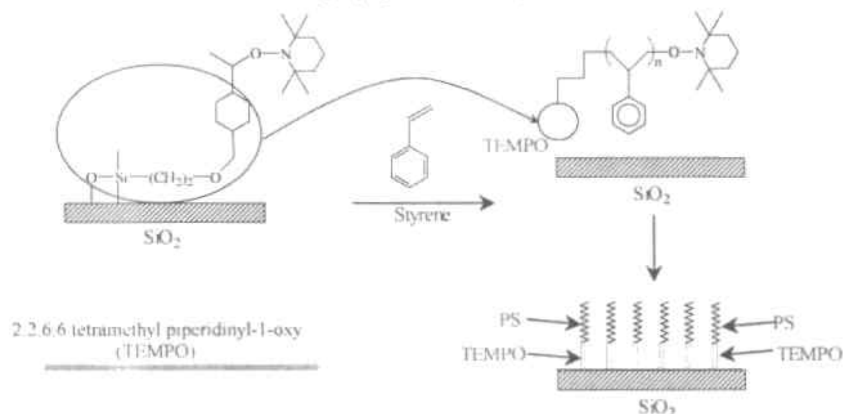


Hình 1.8. Polymer hình bàn chải theo cơ chế ghép tới (graft-to)

d. Quá trình tự lắp ghép vào (Graft-from) – (SIP)

Polymer bàn chải có thể nhận được thông qua phản ứng trùng hợp polymer trên bề mặt vật liệu có chứa các gốc hoạt tính khơi mào (surface initiated polymerization). Đây là quá trình tự lắp ghép phân tử tạo thành polymer hình bàn chải. Phương pháp SIP là phương pháp tiến hành chế tạo bàn chải cấu trúc nanô. Những polymer cấu trúc dạng này được ứng dụng nhiều trong công nghệ kỹ thuật cao như chế tạo vật liệu lọc phân tử, vật liệu cảm ứng nhiệt, vật liệu nhớ hình, vật liệu lưu trữ thông tin…

Một ví dụ khi ta trùng hợp LRP dạng nitroxide- mediated polymerization (NMP) và dạng atom- transfer radical polymerization (ATRP). Trong trùng hợp NMP ta trùng hợp styrene với nhóm sống TEMPO (2.2.6.6tetramethyl piperidinil-oxy):

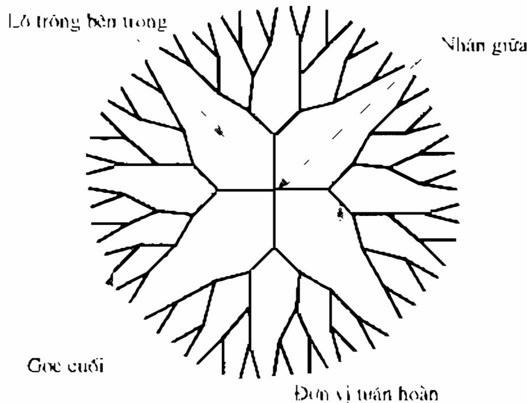


Hình 1.9. Polymer bàn chải theo cơ chế ghép vào (graft-from)

III.3. Polymer Dendrimer

a. Trùng hợp Dendrimer

Cấu trúc của polymer Dendrimer như hình sau:(hình1.10)

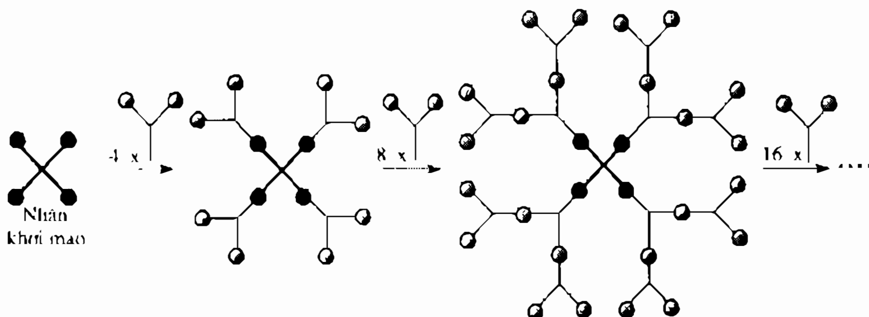


Hình 1.10. Cấu tạo của một Dendrimer điển hình

Dendrimer được chế tạo bằng hai phương pháp chính, đó là phương pháp tổng hợp divergent và phương pháp tổng hợp convergent.

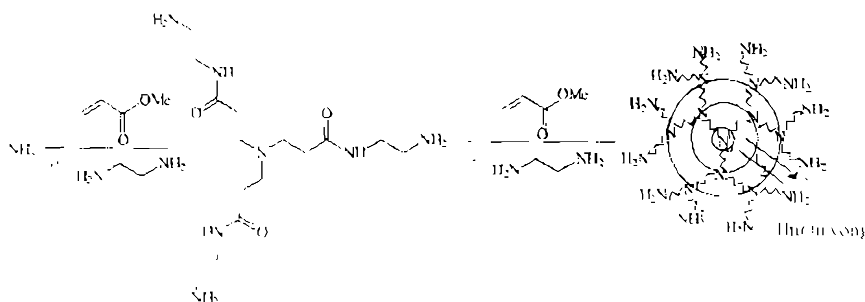
- Phương pháp divergent:

Đây là phương pháp tổng hợp bắt đầu từ phân tử trung tâm, sau đó hoạt hóa và phản ứng dây chuyền phía ngoài. Tính chất hóa lý quyết định bởi cấu trúc từ tâm ra đến vòng ngoài và phụ thuộc vào nhóm hoạt tính ngoài cùng (hình 1.11).



Hình 1.11. Dendrimer theo phương pháp divergent

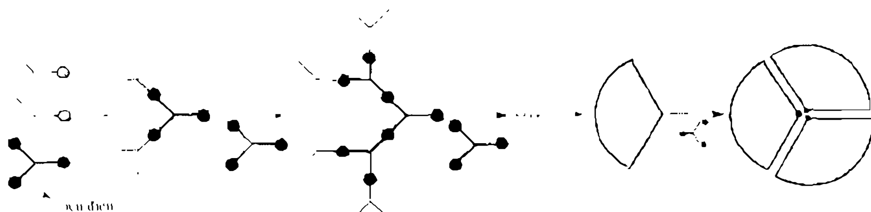
Ví nhụ như tổng hợp poly(amido amine) PAMAM do Tomalia tiến hành năm 1980. Đầu tiên là các chất ammonia, ethylenediamine (EDA) và propyldiamine liên kết với nhau và phát triển như hình sau (hình 1.12)



Hình 1.12. Dendrimer PAMAM theo phương pháp divergent tiêu biểu

- Phương pháp convergent

Nhóm Frecher tiến hành tổng hợp dendrimer bằng phương pháp convergent. Phương pháp convergent ngược lại với phương pháp divergent, lớp ngoài cùng của dendrimer được hình thành từ những nhóm có hoạt tính, tiếp theo phản ứng hướng vào trung tâm, hoạt hóa và phát triển. Cuối cùng các phân nhóm hợp lại tạo thành cấu trúc dendrimer như hình sau (hình 1.13).



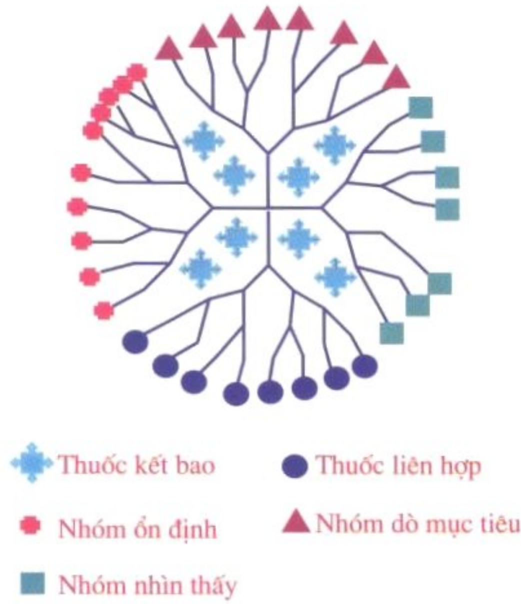
Hình 1 13. Dendrimer theo phương pháp convergent

b. Ứng dụng Dendrimer

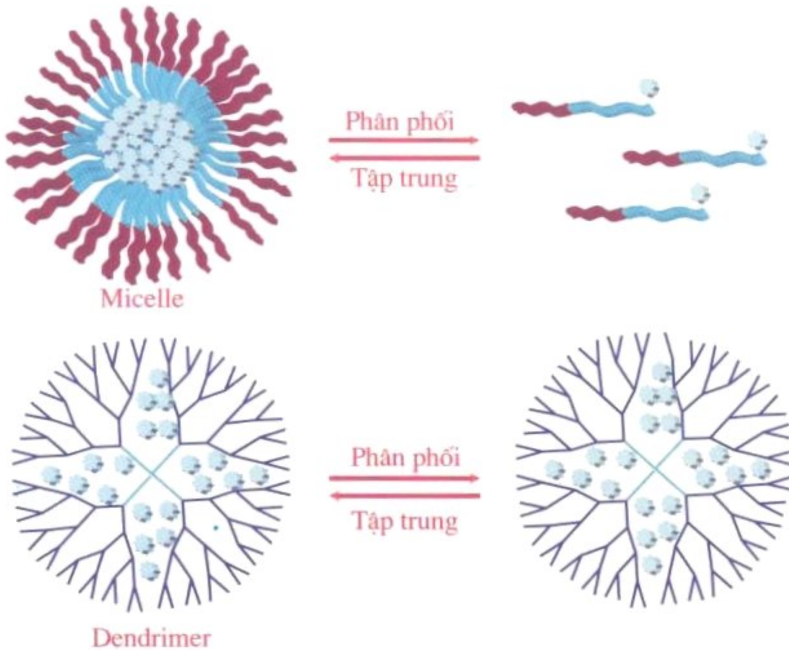
Một ứng dụng quan trọng của polymer cấu trúc Dendrimer là làm vật liệu chuyển tải thuốc cấu trúc nanô. Cơ chế chuyển tải thuốc của Dendrimer như trong hình sau (hình 1.14).

Cơ chế tải thuốc của dendrimer ngoài cơ chế kết bao (encapsulated drug) còn có cơ chế kết bao theo kiểu khách chủ, ngoài ra còn có nhóm dò mục tiêu, nhóm đánh dấu.

Dùng polymer cấu trúc dendrimer chuyển tải thuốc còn có ưu việt là tính ổn định cao. Hình 1.15 so sánh hai phương pháp chuyển tải thuốc giữa dendrimer và Micelle thấy rõ tính bền vững của dendrimer trong quá trình dẫn tải thuốc.



Hình 1.14. Mô hình chuyển tải thuốc của Dendrimer

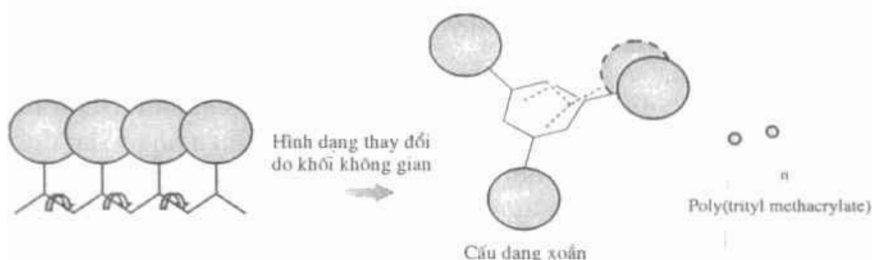


Hình 1.15. Mô hình cho thấy tính ổn định của hạt nanô chuyển tải thuốc bằng Dendrimer

III.4. Điều chỉnh hình dạng polymer

Mặc dù việc điều chỉnh hình dạng của các cao phân tử tổng hợp là công việc rất khó khăn, nhưng những phương pháp nhằm đạt được mục đích này đang được tập trung nghiên cứu. Mạch polymer tổng hợp có dạng ống xoắn ngẫu nhiên trong dung dịch, không giống như các cao phân tử sinh học thường có cấu trúc thứ sinh hoàn toàn xác định do các tương tác riêng trong mạch giúp khắc phục được lỗi entropy đi liền với việc tạo thành cấu trúc như vậy. Việc điều chỉnh cấu trúc thứ sinh của các cao phân tử tổng hợp trong dung dịch có thể là một phương pháp để tạo ra các thực thể kích thước nanomet hoàn toàn xác định mà các thực thể này có thể tiếp tục tổ chức thành các hệ vĩ mô có trật tự. Mặc dù phương pháp sử dụng các thực thể cao phân tử điều chỉnh được về hình dạng để tạo thành các vật liệu polymer cấu trúc nanô, còn tương đối mới nhưng việc các cao phân tử gấp thành nếp được điều chỉnh một cách chính xác đã thu hút được sự chú ý của các nhà hóa học, vật lý và các nhà lý thuyết do nó có nhiều tương đồng với sinh học. Vì vậy có thể dự đoán rằng trong tương lai gần vật liệu polymer cấu trúc nanô sẽ phải dựa vào các thực thể cao phân tử gấp nếp sẵn này.

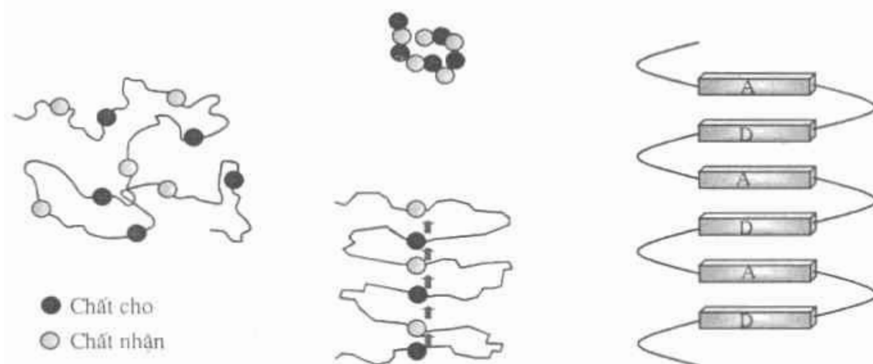
Ở hai cực của các mạch polymer có thể là các cao phân tử hình que rất cứng có hình dạng tương đối đồng nhất, cũng có thể là các mạch linh hoạt và có nhiều hình dạng kiểu ống xoắn ngẫu nhiên. Phần lớn các polymer có hình dạng đồng nhất nằm giữa hai đầu này. Các cao phân tử có thể được hạn chế về hình dạng bằng cách kìm hãm góc liên kết hoặc kìm hãm không gian hoặc bằng các tương tác giữa các phần trong mạch tạo thành các hình dạng nhất định. Một số ví dụ về cao phân tử có hình dạng ưu tiên hơn do những kìm hãm này được miêu tả trong Hình 1.16. Trong trường hợp kìm hãm không gian, sự cồng kềnh của nhóm bên đã khiến khung chính có dạng xoắn ốc, điều này tạo ra thể tích tối đa có thể cho chất thay thế khối cư trú. Các ví dụ của hệ như vậy là poly(tritylmethacrylate), polychloral... Kìm hãm góc liên kết hoạt động có hiệu quả nhất trong các trường hợp khung chính là tương đối cứng và hình dạng tương đối đồng nhất, ví dụ như trong trường hợp của poly(meta-phenylene ethynylene) và cis- poly(phenylacetylene). Sự kìm hãm bổ sung, ví dụ như hiệu ứng kỵ nước và sự tạo thành muối được dùng để biến nếp gấp thành dạng xoắn ốc. Các ví dụ của polymer hình dạng xoắn ốc đồng nhất bao gồm các poly(isocyanide), poly(isocyanate)...



Hình 1.16. Các ví dụ về điều chỉnh hình dạng do kìm hãm góc liên kết

Sự hạn chế về mặt hình dạng thông qua tương tác nội mạch giữa các phần, thường được trợ giúp bằng hạn chế quay tự do, là một phương pháp mà tự nhiên chọn để uốn nếp các cao phân tử sinh học. Giống như protein, các nỗ lực nhằm sử dụng liên kết H để uốn nếp các cao phân tử tổng hợp đã đưa tới một số hệ đáng chú ý, các hệ này hiện giờ được đặt cho một thuật ngữ là: foldamer. Các vấn đề chung của việc uốn nếp các cao phân tử có hình dạng khác nhau có thể được đơn giản hóa bằng sơ đồ mô tả các cao phân tử có chứa các phần cách đều nhau và hoàn toàn xác định dọc theo khung chính polymer, và các phần này tương tác mạnh với nhau. Hệ quả trực tiếp của các tương tác mạnh như vậy (khi không có các tương tác giữa mạch, ví dụ như trong dung dịch rất loãng) có thể làm các phần kết tụ (hay co cụm) lại, trạng thái này gọi là tự tập hợp. Tình trạng này cũng xuất hiện trong polysoap, một loại cao phân tử đặc biệt có các nửa ion cách đều nhau có xu hướng co cụm lại trong dung môi kỵ nước, theo kiểu tương tự của những chất hoạt tính bề mặt kết tụ lại thành micelle. Do đó, trong trường hợp của polysoap, các phân tử hoạt tính bề mặt sẽ xâu chuỗi lại với nhau tạo thành một mạch polymer đơn, sự kết tụ này diễn ra thậm chí khi nồng độ polymer rất loãng, không giống như trường hợp của chất hoạt tính bề mặt đơn có nồng độ micelle tới hạn (critical micelle concentration - CMC). Vì vậy, phương pháp hiệu quả để uốn nếp các cao phân tử tổng hợp cần ngăn chặn sự kết tụ này xảy ra do tương tác giữa các phần có tính chất đẳng hướng. Thay vào đó, việc ứng dụng tính nhạy hướng mạnh với tương tác giữa các đơn vị cách đều nhau dọc theo mạch polymer, khiến các mạch có thể bị uốn nếp (xem Hình 1.17). Ví dụ như, một cấu trúc trong đó các phần tương tác với nhau dọc theo khung chính polymer là các đơn vị thơm dạng đĩa phẳng (có bề mặt riêng cao) có thể tạo thành cấu trúc uốn nếp là do các phần dạng đĩa xếp chồng lên nhau. Sự kết tụ định hướng này được gọi tên là tự lắp ráp nội mạch (intra-chain self-assembly). Một ví dụ đáng chú ý của sự lắp ráp này đã được chứng minh gần đây trong hệ polymer liên kết H dựa trên các đơn vị dạng đĩa. Một số ví dụ khác của sự lắp ráp này có sử dụng các kiểu tương tác khác như tương tác chất cho – chất nhận, tương tác xếp chồng π, và hiệu ứng kỵ dung môi, đã được công bố trong các hệ oligomer.

Tóm lại, cao phân tử tổng hợp uốn nếp trong các thực thể phân tử hoàn toàn xác định về mặt hình học vẫn là một thách thức lớn. Nghành khoa học siêu phân tử đã đạt được những tiến bộ đáng kể trong nghiên cứu sự lắp ráp của các phân tử nhỏ bằng nhiều loại tương tác không đồng hóa trị nhằm mở đường cho phát triển cao phân tử gấp nếp chính xác. Rõ ràng là cần phải có một số tương tác yếu diễn ra song song với nhau để vượt qua bất lợi về entropy luôn song hành với quá trình uốn nếp.

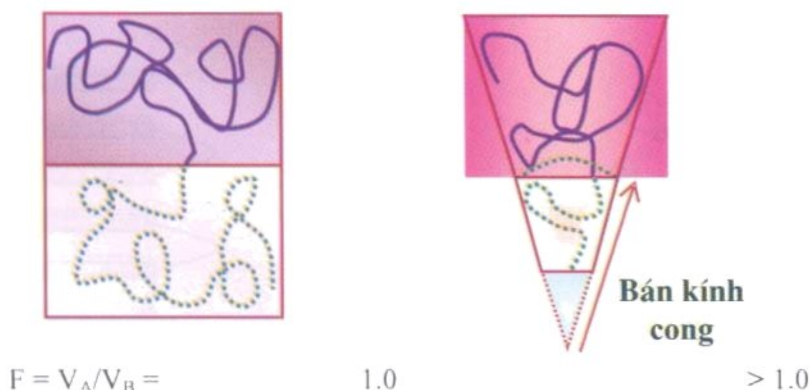


Hình 1.17. So sánh giữa tự sắp xếp và tự lắp ráp

IV. Hình thái học của copolymer khối

Phần lớn các polymer là không trộn lẫn được, và ở dạng khối chúng chia tách thành các miền có hình dạng và kích thước khác nhau phụ thuộc vào phần thể tích tương đối của chúng. Xảy ra điều này là do entropy trộn lẫn rất thấp trong các phân tử polymer lớn. Vì vậy, nếu không có sự đóng góp enthalpy đáng kể, hầu hết các polymer không thể tạo thành hệ trộn lẫn phân tử được. Hiện tượng này cũng đúng với các copolymer khối, trong đó chiều dài của mỗi khối vượt quá một giá trị tới hạn nhất định. Như đã nói từ trước, copolymer khối là các hệ trong đó có hai (hoặc nhiều hơn) các loại homopolymer được liên kết với nhau tại (các) đầu mạch; các copolymer hai khối, được biểu diễn là $(A)_m - (B)_n$ là các hệ trong đó hai homopolymer được liên kết với nhau tại một đầu, trong khi đó các copolymer ba khối, được biểu diễn là $(A)_m - (B)_n - (C)_p$ là các hệ trong đó khối homopolymer ở giữa được nối cả hai đầu với hai homopolymer khác. Các giá trị m, n, p biểu diễn các đơn vị tuần hoàn monomer của A, B, và C trong các phần khối tương ứng. Phụ thuộc vào phần thể tích tương đối cả hai khối, các copolymer hai khối có thể tạo thành nhiều hình thái học chia tách pha từ phân tán khối cầu của một pha trong pha kia, cho tới những hình thái học phức hợp hơn như cấu trúc liên tục kép (bicontinuous). Không như trong hỗn hợp polymer, trong

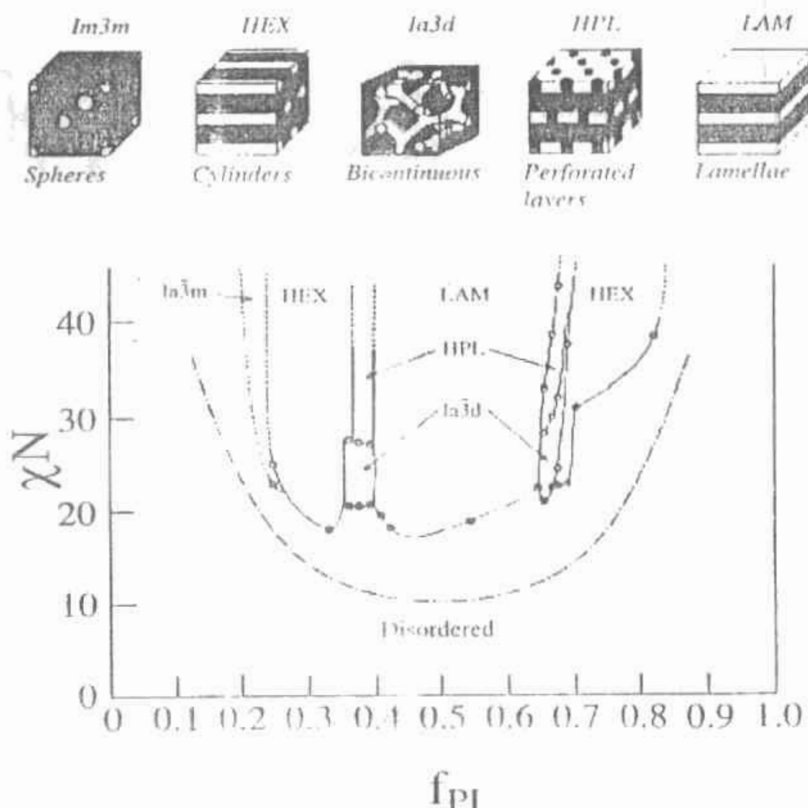
copolymer khối mỗi mạch polymer nằm vắt dọc theo danh giới giữa hai miền được tạo thành bởi hai pha, trong trường hợp hình dạng và kích thước của hai miền được điều chỉnh trực tiếp bằng kích thước tương ứng của hai khối, như A và B trong copolymer hai khối đơn. Luận cứ hình học đơn giản dựa trên tỷ lệ thể tích của hai khối: $f = V_A/V_B$, có thể được dùng để giải thích sự tạo thành của nhiều loại hình thái học khác nhau (Hình 1.18).



Hình 1.18. Sơ đồ mô tả những dự đoán về hình thái học của copolymer khối

Ví dụ như, tỷ lệ thể tích là 1 thì sẽ tạo ra phần lớn các miền dạng bản mỏng, và mặt phân cách cũng có dạng phẳng (bán kính cong $R = \infty$). Mặt khác, khi tỷ lệ thể tích lớn hơn 1, bán kính cong của mặt phân cách giảm xuống, tạo thành các miền hình cầu phân tán trong pha liên tục chiếm ưu thế (về thể tích) (Hình 1.19). Mặc dù bản chất chính xác của các pha trung gian vẫn chưa rõ ràng từ những luận cứ hình học đơn giản này, nhưng bằng việc ứng dụng hình học vi phân ta có thể dự đoán được địa hình học và tính đối xứng của các mạng chồng chập (superlattices) được tạo thành. Ngoài các dạng hình thái học cổ điển như hình cầu, hình trụ và bản mỏng (lamellae), đã quan sát thấy trong copolymer hai khối nhiều dạng hình thái học liên tục kép (bicontinuous) phức hợp hơn, ví dụ như pha xoắn ốc (Hình 1.19). Tuy nhiên, một phương pháp hình học quá đơn giản đã che lấp một đặc trưng phân tử quan trọng, χ, là tham số tương tác Flory-Huggins, nhờ vào tham số này có thể đánh giá được tương tác đẩy giữa hai khối polymer, nghĩa là phạm vi mà ở đó các phân tử polymer của một khối không để các phân tử của khối khối kia vây quanh. Lý thuyết biểu đồ pha của các copolymer khối bao gồm cả tham số tương tác này đã được tính toán bằng lý thuyết trường trung bình tự

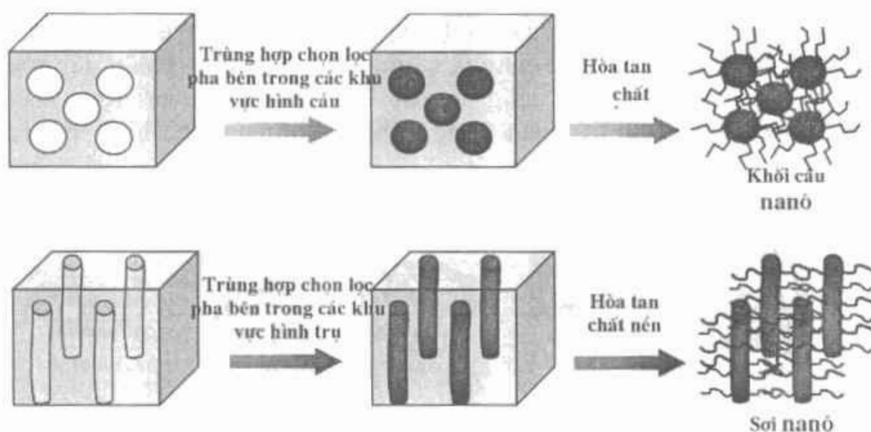
hợp. Như ta thấy trong biểu đồ 1-19, ngoài phần thể tích của khối (trong trường hợp này là f_{PI}), rõ ràng là cả tham số χ và tổng chiều dài mạch được xác định bằng N, tổng số các đơn vị tuần hoàn trong mạch copolymer đóng vai trò quan trọng trong việc điều chỉnh hình thái học của các miền.



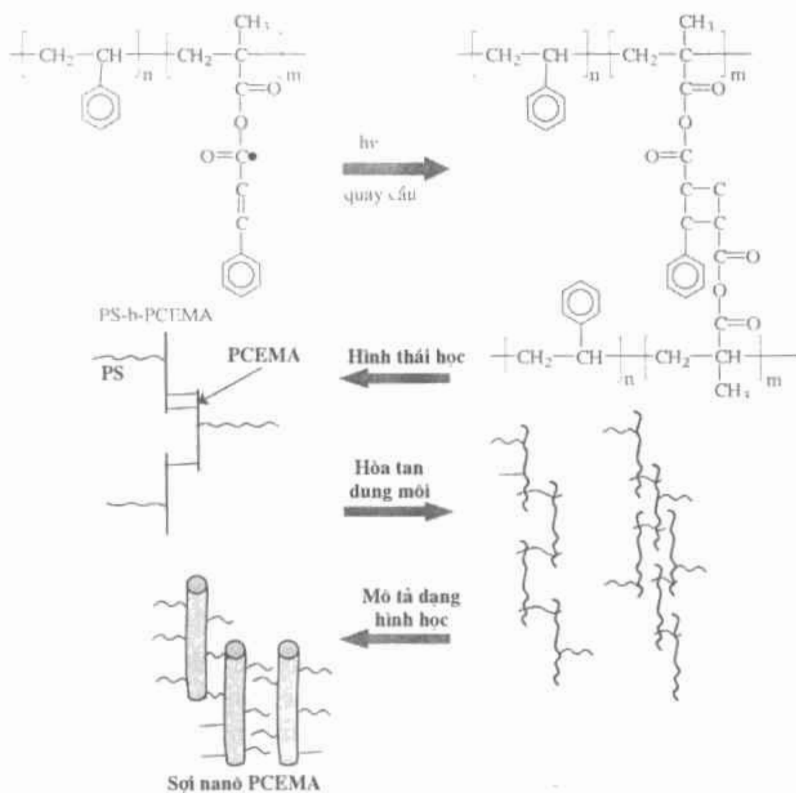
Hình 1.19. Các hình dạng khác nhau quan sát được trong copolymer hai khối chia tách pha, hình ảnh thực nghiệm của copolymer hai khối PI-b-PS

V. Cấu trúc nanô dựa trên chia tách pha khối

Việc xác định có chọn lọc một trong số các miền theo bất cứ kiểu hình thái học nào của copolymer khối, hoặc bằng trùng hợp hoặc bằng tạo liên kết ngang bằng quang (photo- crosslinking), là một phương pháp dễ dàng tạo ra cấu trúc nanô. Dựa vào phương pháp này một số vật thể kích thước nanô như khối cầu nanô, sợi nanô (nanofibre) và nanotube đã được chế tạo thành công. Hình 1.20 là sơ đồ biểu diễn phương pháp luận chung này.



Hình1. 20. Sơ đồ mô tả quá trình tổng hợp polymer cấu trúc nanô bằng copolymer khối chia tách pha khối



Hình 1.21. Kiểu hình thái học của copolymer khối tạo bởi liên kết ngang bằng quang (photo- crosslinking)

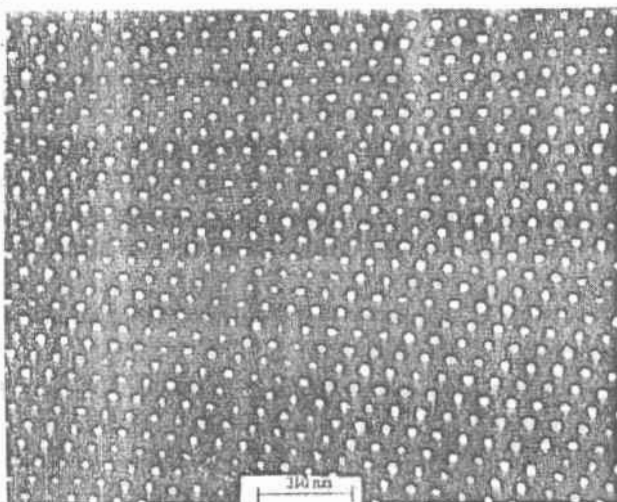
Một trong số các mẫu đầu tiên của phương pháp này tạo ra khối cầu nanô sử dụng copolymer-poly(styrene)- block- poly(4- vinyl pyridine) hai khối có tên là PS- *b*- P4VP. Khi sử dụng một copolymer hai khối có phần thể tích PS lớn hơn (>75% trọng lượng), thì màng phim cho thấy có chứa các tập hợp micelle hình cầu có một lõi P4VP được gắn trong matrix PS, nghiên cứu TEM chứng tỏ điều này. Phơi màng phim này vào hơi 1,4-dibromobutane (DBB) sẽ tạo thành liên kết ngang của các lõi PVP thông qua sự tạo thành bazơ bậc bốn của các vòng pyridine. Có thể thu được các khối cầu nanô có lõi liên kết ngang với nhau bằng cách hòa tan matrix PS trong dung môi như THF. Quan sát TEM các khối cầu nanô thu được từ dung dịch này chứng tỏ sự tồn tại của các kết tụ micelle ổn định. Các nghiên cứu đầu tiên này chứng minh tính khả thi của việc xác định cấu trúc trong copolymer khối được chia tách pha khối.

Gần đây, Liu và cộng sự đã tiến hành nhiều nghiên cứu, trong đó họ tiến hành quang đime hóa các đơn vị cinnamoyl được chứa bên trong một trong số các khối trong số rất nhiều copolymer hai khối để tạo ra cấu trúc nanô (Hình 1.21).

Bằng cách dùng một copolymer hai khối là polystyrene- block-poly(2- cinnamoylethyl methacrylate), viết tắt là PS- b- PCEMA (gọi là S750-C107), trong đó khối PS có 750 đơn vị tuần hoàn, còn khối PCEMA có 107 đơn vị tuần hoàn, màng phim được tạo từ dung dịch toluene. Màng phim sau đó được ủ nhiệt trong thời gian dài sẽ tạo thành hình thái học chia tách pha cân bằng hoàn toàn. Trong trường hợp này phần thể tích của khối PS cao hơn rất nhiều so với phần thể tích của PCEMA, hình thái học cân bằng bao gồm các trụ PCEMA gắn trong matrix PS (Hình 1.21a). Sự tạo thành liên kết ngang bằng quang (photo-crosslinking) của các đơn vị cinnamoyl trong các trụ PCEMA và sau đó hòa tan matrix PS bằng dung môi THF đã tạo thành các sợi nanô có đường kính ~50 nm và chiều dài 20 μm. Ảnh TEM của các sợi nanô này chứng tỏ sự tồn tại của các sợi nanô rất dài, mà các sợi này trên thực tế là các khối phân tử kích thước nanô liên kết ngang. Thuật ngữ khối phân tử được sử dụng ở đây biểu thị là quá trình tạo liên kết ngang làm cản trở sự tự do hình dạng, đây là một đặc tính quan trọng của các cao phân tử. Tuy nhiên cần nhắc một điều quan trọng là những sợi này bao gồm một lõi PCEMA được liên kết ngang, từ lõi này toả ra rất nhiều mạch PS (gọi là sợi có lông), mức độ trồi ra của các mạch này trong môi trường phụ thuộc vào mức độ chúng bị solvat hóa trong dung môi phân tán. Sự tồn tại của cấu trúc lõi – vỏ như vậy trong các sợi này được xác nhận bởi nghiên cứu TEM trên các mẫu được nhuộm một cách chọn lọc. Các sợi nanô này do bề mặt riêng của chúng rất lớn đã cho thấy các tính chất tinh thể lỏng dung môi (lyotropic) thú vị tương tự như tính chất của các cao phân tử dạng que

cứng như KEVLAR. Khả năng biến đổi các sợi này thành các sợi nanô carbon bằng nhiệt phân đã mở ra rất nhiều cơ hội để chế tạo sợi carbon có đường kính có thể điều chỉnh được một cách chính xác. Một đặc tính quan trọng của phương pháp này là đường kính của sợi thường được điều chỉnh trực tiếp bằng trọng lượng phân tử của copolymer hai khối và vì vậy có thể điều chỉnh rất tốt theo ý muốn.

Phương pháp chế tạo các miền hình trụ trong màng copolymer khối mỏng, sau đó loại bỏ có chọn lọc pha hình trụ bởi quang suy biến sẽ tạo thành một cách trực tiếp các lớp màng mỏng mao quản nanô có trật tự. Có thể dự đoán rằng mạng các mao quản có trật tự trên một đế thích hợp có thể dùng làm giàn hoặc khuôn quang khắc để sắp xếp có hệ thống các vật liệu điện tử kích cỡ nanô.



Hình1. 22. Ảnh TEM mặt cắt ngang của màng phim khối chứng tỏ sự hình thành của miền hình trụ vuông góc với mặt phẳng màng phim

Các nghiên cứu gần đây cho thấy rằng kích thước lỗ xốp có thể thay đổi bằng cách thay đổi trọng lượng phân tử của copolymer khối (trong khi vẫn duy trì phần thể tích tương đối của hai khối), trong khi đó chiều dày tối ưu để thu được cỡ phân bố lỗ xốp hẹp là 40 nm, khi độ dày lớn hơn cỡ phân bố cũng được mở rộng. Những nghiên cứu này đã chứng minh một cách rõ ràng khả năng của phương pháp dựa trên copolymer khối để tạo ra những mẫu vượt ra ngoài thang chiều dài thường thu được bằng các phương pháp quang khắc thông thường.

Hình thái học liên tục kép, ví dụ như pha xoắn ốc, được tạo thành bởi các copolymer khối được chú ý đặc biệt nhằm tạo ra vật liệu xốp nanô có diện tích bề mặt cao cho các ứng dụng tiềm năng như lò phản ứng màng (membrane reactor). Hashimoto và cộng sự đã sử dụng poly (styrene)

block-poly(isoprene), viết tắt là PS- b- PI (~0,5 % PI), cùng với homopolymer PS (ví dụ % thể tích thực của PS là 66 %) để điều chế màng phim có hình thái học liên tục kép. Việc loại bỏ chọn lọc và hoàn toàn pha PI được thực hiện bằng phân giải ozon (ozonolysis), còn lại các kênh nanô liên tục kép có đường kính trong khoảng từ 20 – 30 nm.

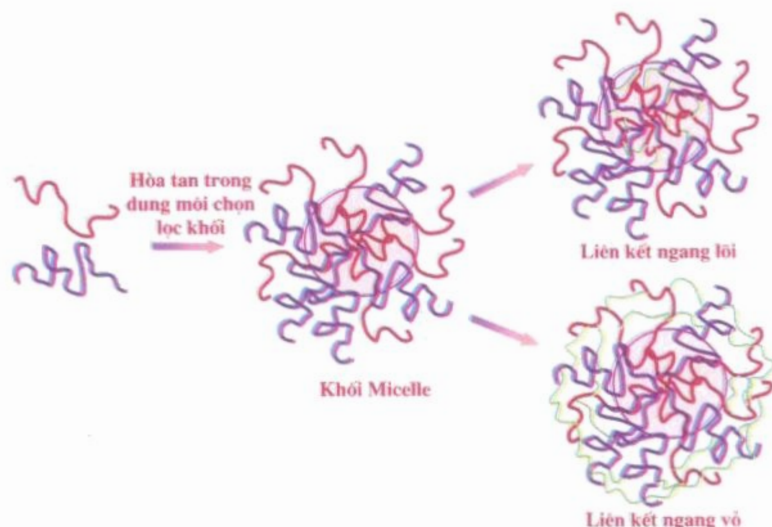
Kiểu cấu trúc này có diện tích bề mặt trong rất lớn, cấu trúc này khi được chức năng hóa thích hợp có thể có ứng dụng tiềm năng làm lò phản ứng nanô màng có hoạt tính xúc tác (catalytic activity).

VI. Cấu trúc nanô dựa trên các pha dung môi chọn lọc

Đây là phương pháp sử dụng copolymer khối hình thành từ các khối có tính tan khác nhau. Khi các copolymer khối hòa tan trong dung môi thì dung môi đó chỉ có tác dụng hòa tan tốt một thành phần khối trong copolymer, dung môi này được gọi là dung môi chọn lọc khối. Kết quả quá trình hòa tan trong dung môi chọn lọc khối, các copolymer tạo thành nhiều hình thái học tập hợp bao quanh micelle hình cầu dạng bọng (vesicle) hoặc miecelle hình trụ. Do vậy nếu copolymer hai khối gồm khối ưa nước và khối kỵ nước thì copolymer này có tính chất tương tự như chất hoạt động bề mặt, nó có thể tạo ra rất nhiều loại cấu trúc trong môi trường nước từ những micelle hình cầu đơn giản đến những cấu trúc pha phức tạp hơn như các pha liên tục. Những micelle tạo thành từ copolymer khối khác với những micelle tạo thành từ những chất hoạt động bề mặt ở chỗ chúng có kích thước lớn hơn và tính ổn định cao hơn.

Sơ đồ chung để điều chế các loại hạt nanô dựa trên các pha dung môi chọn lọc được trình bày trong Hình 1.23. Ta có thể tạo thành các khối kết tụ hình cầu gồm lõi chứa phần không tan và một vỏ được tạo thành từ khối tan khi hòa tan copolymer hai khối trong một dung môi chọn lọc khối. Việc tạo thành cấu trúc hạt nanô này có thể được thực hiện bằng phản ứng trùng hợp hoặc phản ứng tạo cầu nối liên kết ngang. Các phản ứng này được thực hiện một cách riêng rẽ bên trong lõi hoặc bên ngoài vỏ để tạo các micelle liên kết ngang lõi hay micelle liên kết ngang vỏ.

Do việc chia tách pha của copolymer khối trong cùng một cụm cao phân tử nên tính chất và kích thước của khối kết tụ tạo thành trong dung môi chọn lọc khối phụ thuộc nhiều vào kích thước tương đối của mỗi khối trong copolymer cũng như toàn bộ trọng lượng phân tử của nó. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng, nếu copolymer hai khối có một khối ngắn hòa tan và khối dài không tan trong dung môi chọn lọc thì ta có thể nhận được micelle hình bọng, hình trụ hoặc hình bánh rán, trong khi đó nếu khối không tan có độ dài tương đối ta nhận được các micelle hình cầu hoặc hình ngôi sao.

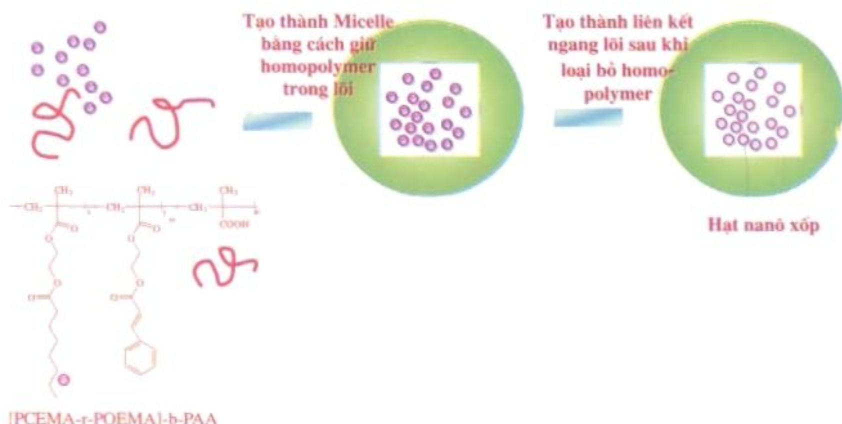


Hình 1.23. Sơ đồ chung điều chế hạt nanô liên kết ngang lõi và liên kết ngang vỏ bằng các copolymer khối

Ngoài ra, việc điều chỉnh tính chất của hệ dung môi còn đưa đến khả năng hình thành các cấu trúc khác nhau của hạt nanô micelle dạng khối hay dạng hình cầu. Vì vậy, điều chỉnh hệ dung môi có phần thuận lợi hơn điều chỉnh các hệ khối. Hơn nữa, việc điều chỉnh này thích hợp với quy mô lớn các vật thể polymer kích thước nanô.

VI.1. Hệ liên kết ngang lõi

Quá trình cô cứng các khối kết tụ hình cầu của copolymer khối trong dung dịch được hình thành từ phản ứng cầu nối liên kết ngang. Kết quả ta nhận được khối polymer không tan. Ví nhụ như sử dụng copolymer hai khối là poly(2- cinnamoylethyl methacrylate)-block- polycacrylic acid– PCEMA- b- PAA, các tác giả đã điều chế được khối cầu nanô tan trong nước. Các micelle hình cầu có lõi là PCEMA và vỏ là PAA đã được tạo ra bằng cách hòa tan copolymer hai khối này trong hỗn hợp dung dịch DMF- nước, tiếp theo tạo cầu nối liên kết ngang trong lõi bằng ánh sáng tử ngoại. Phản ứng tạo cầu của các liên kết đôi trong nhóm cinamoyl tạo liên kết ngang bền vững trong lõi. Các hạt cầu này phân tán tốt trong nước và rất bền vững thậm chí cả khi có DMSO, một dung môi tương hợp cho cả hai khối. Hình 1.24 là quá trình tạo khối cầu có lõi không tan bền vững.



Hình1. 24: Sơ đồ biểu diễn sự tạo thành của hạt nanô xốp khi khả năng hấp thu chất chủ tăng lên

VI.2. Hệ liên kết ngang vỏ

Hệ micelle liên kết ngang vỏ được tạo thành từ quá trình tạo cầu nối giữa các khối tan trong dung môi, tạo thành vỏ của khối kết tụ micelle. Khác với các micelle liên kết ngang lõi, hệ liên kết ngang vỏ có nhiều ưu điểm về khả năng điều chỉnh chức năng cũng như điều chỉnh cấu trúc của khối:

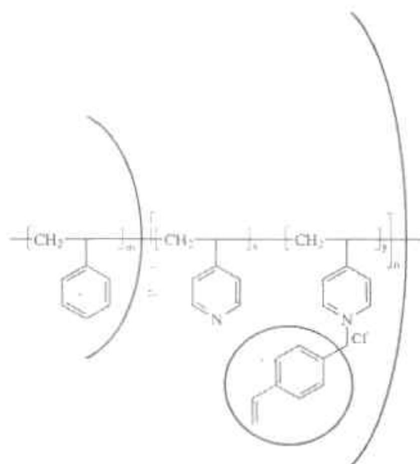
Lõi của khối là những phân tử có tính hoạt động linh động vì không bị cầu nối liên kết ngang cản trở. Chính vì vậy nó có khả năng trương nở lớn hơn cũng như có khả năng hấp thụ chất chủ cao hơn.

Việc điều chỉnh độ dầy cũng như mức độ liên kết ngang của lớp vỏ có thể dễ dàng thực hiện bằng cách thay đổi cấu trúc của polymer khối. Việc thay đổi này khiến ta có thể điều chỉnh được các thông số chức năng như độ thấm và khả năng trương nở của lõi.

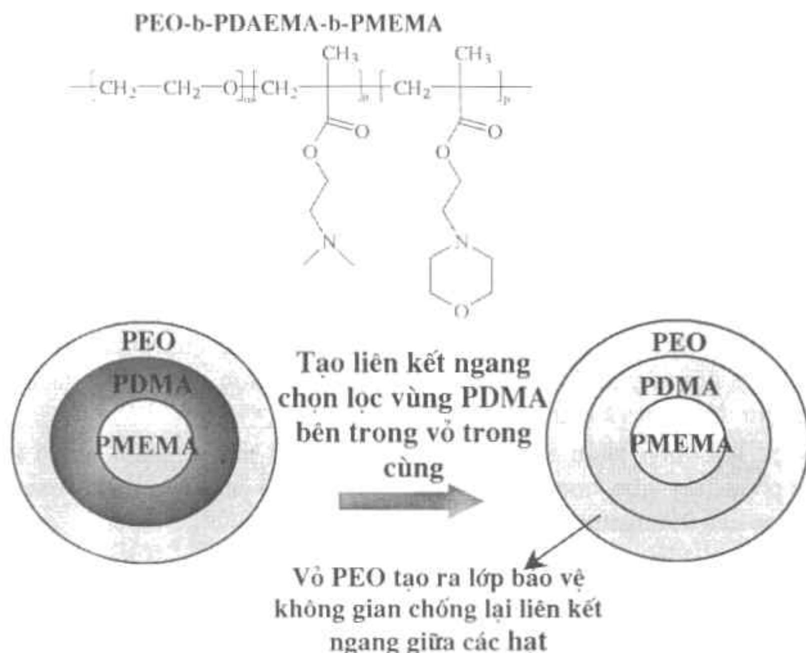
Việc lựa chọn phần lõi làm phần đỡ vỏ với những phân tử có khả năng phân hủy hóa học, quang học… ta có thể chế tạo thành các vỏ polymer liên kết ngang rỗng như nanocapsule.

Hình 1.25 biểu thị quá trình tạo cầu nối liên kết ngang vỏ từ copolymer khối hai thành phần: polystyrene- block- poly(4-vinylpyridine), viết tắt là PS- *b*- P4VP. Sau đó, khối P4VP được gắn nhóm 4- chloromethylstyrene ở vị trí amin bậc 4 của pyridine.

Hòa tan copolymer khối này trong THF có chứa nước ta nhận được micelle phần lõi là PS và phần vỏ là P4VPCMS. Tiếp theo tiến hành phản ứng trùng hợp quang Radial của stryren ngoài vỏ ta nhận được micelle khối có phần vỏ cô cứng bởi phản ứng tạo cầu nối liên kết ngang như hình vẽ.



Hình 1.25. Phương pháp tạo liên kết ngang vỏ sử dụng Micelle copolymer hai khối



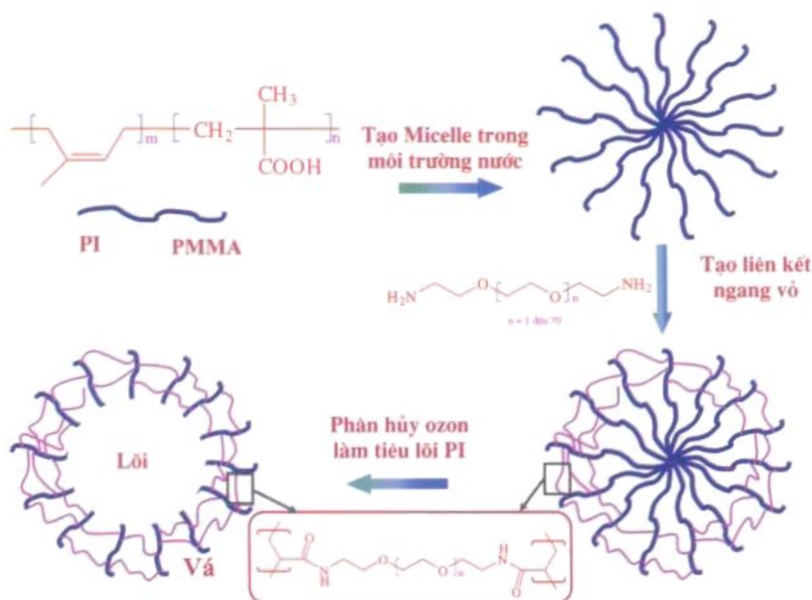
Hình 1.26 Quá trình tạo liên kết ngang vỏ có lớp ngoài PEO

Tuy nhiên, quá trình tạo khối cầu nanô bằng cầu nối liên kết ngang vỏ có nhược điểm là phản ứng tạo cầu nối liên kết ngang vỏ xảy ra đồng thời trong một micelle khối và giữa các micelle khối. Vì vậy, để giảm bớt quá trình tạo cầu nối giữa các micelle người ta thường thực hiện

trong điều kiện rất loãng. Một phương pháp để khắc phục nhược điểm này đã được Butun và cộng sự đưa ra bằng cách dùng một copolymer ba khối đó là poly (ethylene oxide)- block- poly [2(dimethylamino) ethyl methacrylate]- block- poly(N- morpholinoethyl methacrylate), viết tắt là PEO- b- PDAEMA-b-PMEMA. Micelle được hình thành ở 60 °C gồm phần lõi là PMEMA và phần vỏ là PDAEMA, nhưng lần này còn có thêm một lớp bảo vệ không gian đó là quầng PEO. Đây là micelle khối nhiều lớp cấu tạo kiểu củ hành. Lớp PEO ngoài cùng này có tác dụng ngăn chặn việc tạo thành liên kết ngang giữa các micelle trong quá trình phản ứng tạo cầu nối. Bằng phương pháp này người ta có thể tạo ra dung dịch có nồng độ micelle khối rất cao khoảng 10%. Các thí nghiệm điều chỉnh sử dụng copolymer khối liên kết ngang sử dụng lớp PEO đem lại kết quả rất khả quan (hình 1.26).

VI.3. Lồng nanô

Dùng copolymer hai khối để điều chế khối cầu nanô bằng phản ứng tạo cầu nối liên kết ngang vỏ ta nhận được micelle liên kết ngang vỏ. Nhưng nếu phần lõi bên trong khối được hình thành từ những mạch phân tử có cấu trúc dễ bị phân hủy thì sau khi tạo cầu nối liên kết ngang vỏ, ta tiến hành phản ứng phân hủy phần lõi. Kết quả là quá trình này tạo thành khối cầu nanô rỗng ruột dạng lồng.



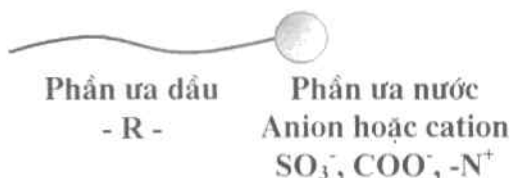
Hình1. 27. Sơ đồ biểu diễn sự tạo thành lồng nanô

Hình 1.27 là quá trình tạo lồng nanô từ copolymer khối hai thành phần là poly(isoprene)- block-poly(acrylic axit). Vỏ ngoài được hình thành bằng phản ứng tạo cầu giữa nối đôi trong isoprene và chất tạo cầu diamino (oligoetylene)glycol. Phần lõi bị ozon phân hủy tạo thành lồng nanô.

Nhìn chung, các phương pháp dựa trên copolymer khối có thể tạo nên các vật thể kích thước nanô cố định về cấu trúc. Đây là cơ hội để chúng ta có thể điều chỉnh kích thước, hình dạng và tính chất của các khối cầu nanô thu được. Bằng việc ứng dụng công nghệ này vào bào chế thuốc ta có thể chế tạo được các nanocapsule rỗng có thể chứa đầy các dược liệu trong lõi.

VII. Cấu trúc nanô từ micelle khối các chất hoạt tính bề mặt

Các phương pháp chế tạo vật liệu polymer cấu trúc nanô sử dụng copolymer khối làm thực thể phân tử cơ bản thường có kích thước biến thiên trong khoảng 10 nm cho tới hàng chục micromet (µm). Để có thể chế tạo được những cấu trúc nanô nhỏ hơn thì phải sử dụng các khối kết tụ từ những phân tử nhỏ, trong đó các chất hoạt động bề mặt là một hệ được nghiên cứu nhiều nhất. Khi hòa tan trong nước các chất hoạt động bề mặt tạo ra nhiều loại cấu trúc khác nhau. Khi trong môi trường nước, do các chất hoạt động bề mặt có hai phần: phần đầu ưa nước và phần đuôi kỵ nước như Hình 1.28. Micelle đảo được hình thành khi hòa tan trong dung môi hydrocarbon có chứa một lượng nước nhỏ để khối kết tụ được hình thành.



Hình 1.28. Cấu trúc của một chất hoạt động bề mặt

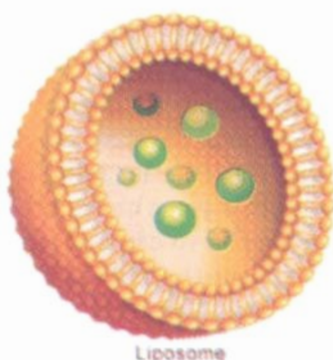
Trong điều kiện bình thường ở nồng độ thấp khi hòa tan trong nước các chất hoạt động bề mặt cụm lại thành micelle thuận với đuôi R ở phía lõi và các đầu ưa nước ở ngoài vỏ. Nhưng khi hòa tan các chất hoạt động bề mặt trong dung môi hữu cơ hydrocarbon có chứa một lượng nước nhỏ thì quá trình đảo micelle hình thành. Lúc này các đầu ưa nước ở trong lõi và các đuôi ưa dầu ở phần vỏ của khối như Hình 1.29.



Hình 1.29. Micelle thuận (a) và Micelle đảo (b)

Cấu tạo phân tử của các chất hoạt động bề mặt được biến đổi sao cho có nhóm hoạt chức có thể trùng hợp được ở trong phần đuôi hydrocarbon hoặc ở trong phần đầu ưa nước, hoặc thậm chí là một ion đối. Bằng phản ứng trùng hợp tạo mạng polymer giữa các phân tử chất hoạt động bề mặt, ta có thể nhận được nhiều cấu trúc có kích cỡ và hình dạng khác nhau ở kích thước nanomet rất nhỏ, từ vài đến vài trăm nanomet.

Phương pháp chế tạo micelle khối sử dụng các chất hoạt động bề mặt đã được nghiên cứu nhiều trong hai thập kỷ qua. Những nghiên cứu tập trung vào việc làm ổn định các cấu trúc dạng bọng bằng trùng hợp chủ yếu được ứng dụng làm chất mang thuốc (Hình 1.30).



Hình 1.30. Cấu tạo của một polymer Micelle mang thuốc

Một trong những vấn đề quan trọng là làm ổn định cấu trúc của các pha vốn rất không ổn định và phức tạp về mặt cấu tạo khi phải duy trì cấu trúc các pha ban đầu trong và sau khi trùng hợp.

Một nghiên cứu đặc biệt thú vị là hiệu ứng ức chế nanô (nanoconfinement) trong nghiên cứu tính chất phát quang của polymer dẫn. Ví nhụ khi chất poly(phenylenevinylene) – PPV, một chất phát quang, được gắn vào trong các kênh tạo thành từ các pha sáu cạnh đã trùng hợp, thì các nanô composite PPV sáu cạnh này có hiệu suất lượng

tử phát quang tăng rất cao từ 25% đến 80%. Lý do của sự tăng đột biến này là do các loại exiton giữa mạch phát xạ kém không hạn chế các mạch PPV vào trong kênh nanô. Một tính chất quan trọng khác của conducting composite loại này là chúng ta dễ dàng xử lý thành màng phim mỏng, các thớ và quan trọng hơn là sự sắp xếp ở thang vĩ mô của các kênh bao bọc mạch PPV dẫn tới sự phát xạ của phân cực.

Việc tạo thành vật liệu polymer mao quản nanô có kích thước rỗng điều chỉnh được là một cách thay thế cho các vật liệu vô cơ, như trong zeolite. Một ưu điểm nữa của cấu trúc nanô mao quản hữu cơ nền polymer là tính linh hoạt của chúng trong việc kết hợp với các nhóm chức hoạt tính, việc này khiến tăng thêm giá trị cho xúc tác dị thể.

Một phương pháp khác sử dụng các cụm chất hoạt tính bề mặt để chế tạo vật liệu polymer cấu trúc nanô đó là trùng hợp các monomer tiêu chuẩn phân bố trong các khu vực kỵ nước của khối kết tụ hoạt tính bề mặt, đặc biệt phương pháp tạo khuôn bọng được chú ý nhiều. Nguyên lý cơ bản của phương pháp này là tạo các bọng micelle bằng chất hoạt động bề mặt thích hợp và sau đó hòa tan các monomer tiêu chuẩn như styren, các loại vinyl monomer trong các khu vực hai lớp kỵ nước có cấu trúc bọng micelle mà không phá vỡ hình thái học khối kết tụ. Việc trùng hợp các monomer này có khả năng tạo ra các mạch polymer đan xuyên qua cấu trúc hai lớp màng bọc khiến các màng bọc trở nên ổn định hơn. Phương pháp này gần đây được chú ý nhiều nhằm chế tạo vật liệu vô cơ, hữu cơ cấu trúc nanô. Gần đây, Kaler và cộng sự đã sử dụng bao micelle cân bằng được tạo ra do kết hợp các chất hoạt tính bề mặt cation và anion như cetyltrimethylammonium toluene sulfonate (CTAT) và sodium dodecylbenzen sulfonate (SDBS) để gắn các monomer như styrene và divinyl benzene (DVB) vào. Bằng cách thay đổi tỷ lệ của CTAT trên SDBS, đã thu được styrene chiếm tới 10 % bằng các khối kết tụ dạng micele bọc mà không phá vỡ cấu trúc của chúng. Việc trùng hợp các monomer đã gắn vào sẽ làm cho tính ổn định của bao kết tăng lên đáng kể. Kích thước đường kính điển hình của các bao này là 60 nm và độ dày của lớp vỏ hai lớp là khoảng 10 nm.

Nguyễn Đức Nghĩa và cộng sự đã thành công trong việc tạo kết bao micelle nanô khi sử dụng chất hoạt tính bề mặt là dodecylbenzen sulfonic acid (DBSA) tạo micelle bọc để gắn các monomer pyrrole vào. Tiến hành trùng hợp cation tác giả đã nhận được polypyrrole kết bao bền vững có độ lớn khoảng 70 nm (Hình 1.34).

Một trong các vấn đề đang gây tranh cãi trong phương pháp này đó là các mạch polymer polymer có giữ được cấu trúc ban đầu và có sự phân bố đồng nhất bên trong màng hai lớp sau khi trùng hợp monomer hay không. Jung và cộng sự đã khảo sát hình thái học của cấu trúc vật liệu sau khi trùng hợp bằng ảnh TEM và thấy rằng các polymer tạo thành

nhiều polymer gẫy kết tủa. Những polymer kết tủa này có thể bị loại khỏi phạm vi lớp đôi hoặc giữ nguyên trong đó. Để khắc phục nhược điểm này, họ đã sử dụng các chất hoạt động bề mặt có thể trùng hợp được với monomer. Kết quả quá trình này ta có thể nhận được bao kết đều và hiệu quả hơn. Mạch polymer gắn vào các phân tử hoạt tính bề mặt khiến sự chia tách pha không xảy ra.

Chế tạo Polymer cấu trúc nanô bằng

VIII. Trùng ngưng phân tán có điều khiển (Controlled Dispersed Condensation Polymerization - CDCP).

Trùng ngưng phân tán có điều khiển được tiến hành bằng phản ứng của các loại monomer hòa tan trong dung dịch đồng nhất ban đầu trong môi trường phân tán, bằng cách tạo nhũ tương các chất phản ứng trong môi trường trước khi phản ứng ngưng tụ xảy ra, hoặc bằng cách nghiền các chất phản ứng rắn để phân tán tốt trong môi trường trước khi phản ứng. Trùng ngưng phân tán có thể được thực hiện bằng cách giải phóng một phần phân tử nhỏ như là sản phẩm phụ của chuyển hóa ester hoặc của phản ứng axit phân. Việc loại bỏ các sản phẩm phụ này là bắt buộc trong điều khiển phản ứng trùng hợp. Phần lớn các công trình báo cáo tiến hành nghiên cứu về chất pha loãng hydrocarbon trơ có điểm sôi thích hợp để thúc đẩy phản ứng xảy ra nhanh và cho phép loại bỏ bằng chưng cất đẳng phí sản phẩm phụ phản ứng. Cách phân tán để ngưng tụ polymer có ưu điểm là phản ứng xảy ra nhanh hơn, nhiệt độ xử lý thấp hơn và số lần xử lý ít hơn khi so sánh với quá trình ngưng tụ nóng chảy. Trong trùng ngưng phân tán tiến hành trong hệ thống dị pha, phản ứng xảy ra trong thể tích hoàn toàn của một trong các pha: pha lỏng trong đa trùng hợp nhũ tương (trong môi trường nước) hoặc pha rắn trong trùng hợp huyền phù (trong môi trường hữu cơ). Trong trường hợp trước, hệ thống này bao gồm hai pha lỏng: dung môi hữu cơ và nước. Tuy nhiên, mặc dù hệ thống có vẻ không đồng nhất, nhưng thực tế trùng ngưng xảy ra trong các giọt dung môi hữu cơ. Trong trường hợp sau này, hệ thống bao gồm một pha rắn (polymer kết tủa từ dung dịch tại lúc phản ứng mới bắt đầu) và pha lỏng (dung môi hữu cơ). Khi polymer kết tủa trong trùng hợp nhũ tương, nhưng các đại phân tử của nó tiếp tục phát triển, hoặc khi chỉ một phần polymer kết tủa khi phản ứng bắt đầu diễn ra trong môi trường dung môi hữu cơ. Cách giải thích các trường hợp này thậm chí còn khó hơn cách giải thích cho các biến thể nguyên chất của trùng ngưng phân tán.

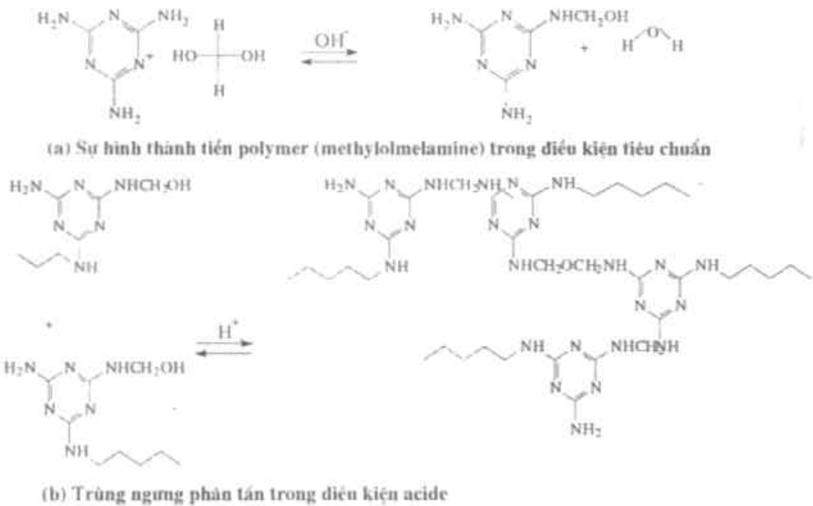
Trong những năm gần đây, phương pháp huyền phù và phương pháp phân tán trở nên quan trọng đối với việc chế tạo sản phẩm trùng ngưng chủ yếu, bao gồm nhựa amino, nhựa phenola, polyamide, polycarbonate

và polyurethane. Phản ứng ngưng tụ phân tán trong môi trường nước được xác định là các chuỗi oligomer/polymer dài nhất cuộn tròn trong giai đoạn đầu của phản ứng trùng ngưng và tạo thành kết tụ đại phân tử, những khối kết tụ này khó solvat hóa (trương nở) trong môi trường trùng hợp. Khi các khối kết tụ này tập trung ngày càng nhiều, chúng keo tụ lại và tạo thành khối kết tụ bền vững lớn hơn đó là hạt nhân. Sau đó, trùng ngưng phân tán tiếp diễn bên trong các hạt nhân này bằng cách hút các phân tử tiền polymer từ dung dịch đồng nhất.

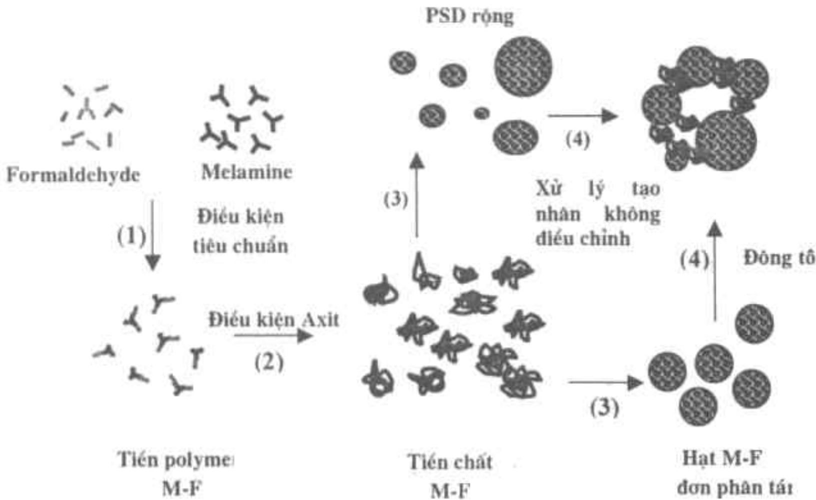
VIII.1. CDCP trong môi trường nước

Nghiên cứu phản ứng trùng ngưng phân tán có điều khiển đối với các hạt sản phẩm melamine- formaldehyde (M-F). Sơ đồ phản ứng toàn diện tiêu biểu của các tiền chất polymer M- F được minh hoạ trong Hình 1.31. Có 2 bước chính trong điều chế tiền chất M-F. Trước tiên, các phản ứng cộng hạt nhân của melamine cho formaldehyde dưới các điều kiện tiêu chuẩn dẫn tới sự thay thế ngẫu nhiên nhóm amino và sau đó tổng hợp hỗn hợp nước - hòa tan methylolmelamine (a). Tiếp theo, hai kiểu liên kết khác nhau có thể thu được từ oligomer hóa bằng tạo thành liên kết cầu giữa các vòng triazine: hoặc là giữa hai nhóm methylol tạo ra một liên kết cầu methylene ete hoặc là giữa một nhóm methylol và một nhóm amino sinh ta liên kết cầu methylene. Sau đó, một lượng lớn các dẫn xuất oligomer và mạng liên kết ngang được tạo thành khi phản ứng trùng ngưng xảy ra (b). Sự tạo thành liên kết cầu này có thể bị ảnh hưởng bởi nhiều thông số phản ứng như độ pH, tỷ số mol của melamine trên formaldehyde và nhiệt độ phản ứng. Thực tế rất khó mô tả đơn vị M-F có cấu trúc hóa học rõ ràng và đơn vị tuần hoàn rành mạch là do sự biến thiên mạnh của chức, cấu trúc và khả năng phản ứng của vật trung gian liên quan đến phản ứng.

Sự biến đổi phụ thuộc vào thời gian toàn diện và cỡ hạt trung bình được minh hoạ bằng sơ đồ phản ứng tiêu biểu của đa trùng ngưng M-F và tạo thành hạt trong hình 1.32. Trong bước (1), methylolmelamine tan trong nước được tạo thành bằng phản ứng giữa melamine và formaldehyde dưới điều kiện tiêu chuẩn. Trong bước (2), sự tạo thành nhân của hạt thu được bằng đa trùng ngưng và tiếp theo các hạt lớn dần lên, bước (3) bằng cách đông tụ giữa các chất trùng ngưng (polycondensate) tan trong nước. Trong suốt bước (3), các hạt nhựa nhũ tương (latex) M-F đơn phân tán có kích cỡ hạt khác nhau và tính chất vật lý khác nhau có thể được tạo thành tùy vào điều kiện phản ứng. Kích cỡ hạt trung bình được duy trì cho đến đầu bước (4), nhưng toàn bộ nhựa nhũ tương bị đông tụ dần dần do đồng đông tụ hoặc dị đông tụ trừ khi nhựa nhũ tương được tẩy sạch.



Hình 1.31. Sơ đồ phản ứng của melamine-formaldehyde;
(a) tạo thành methylolmelamine;
(b) tạo thành hạt melamine-formaldehydebằng phản ứng đa trùng ngưng



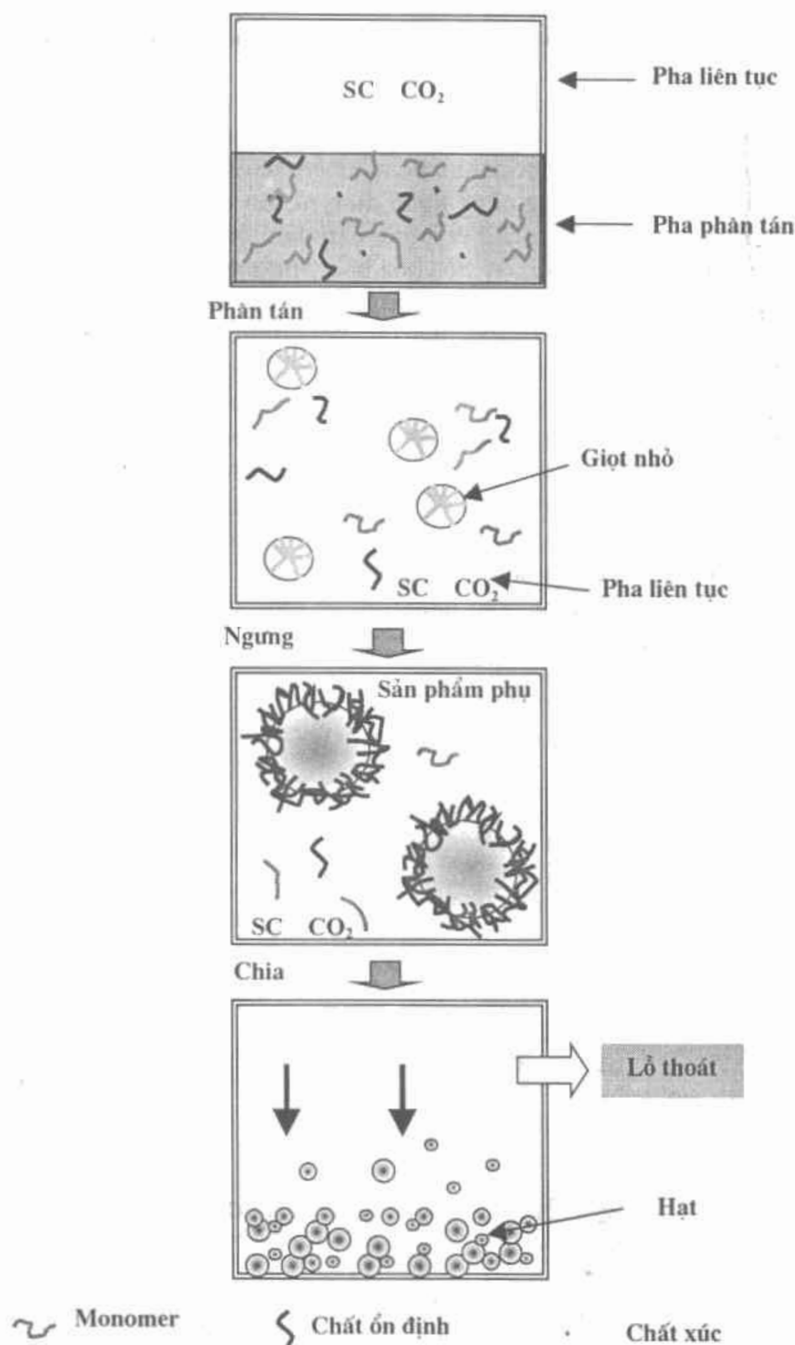
Hình 1.32: Sơ đồ trình bày trùng ngưng phân tán của melamine-formaldehyde: (1)tạo thành methylolmelamine nước – hòa tan; (2)Tạo thành chất đa trùng ngưng và khối kết tụ nước – hòa tan (3)Tạo thành các hạt vi cầu liên kết ngang (4) đông tụ do phản ứng liên kết ngang của hạt và khối kết tụ

VIII.2. CDCP trong môi trường CO_2 lỏng tới hạn

Tính chất của chất khí hóa lỏng tới hạn khiến chúng trở thành môi trường lý tưởng để tiến hành các phản ứng hóa học. Một trong các ưu điểm chính của sử dụng chất lỏng tới hạn như là pha liên tục là ở khả năng điều chỉnh chuẩn độ dung môi một cách đơn giản bằng cách thay đổi các tính chất mà các tính chất này nằm giữa tính chất của nước và tính chất của khí. Chất lỏng tới hạn có thể có mật độ giống chất lỏng và đồng thời lại có độ nhớt giống chất khí. Khi CO_2 được sử dụng như pha liên tục cho phản ứng ngưng tụ phân tán, khả năng hòa tan của chất phản ứng và sản phẩm là quan trọng nhất. CO_2 có hằng số điện môi thấp hoạt động rất giống như dung môi hydrocarbon về khả năng hòa tan các phân tử nhỏ, vì vậy rất nhiều monomer có tính hòa tan cao trong CO_2. Ngược lại tính chất của nó đối với các phân tử nhỏ, CO_2 hoạt động như là dung môi rất khó hòa tan đối với các polymer khối nồng độ mol cao. Tính khó hòa tan của hầu hết các polymer trong CO_2 đòi hỏi việc trùng hợp các monomer hydrocarbon quan trọng trong công nghiệp tại nhiệt độ và áp suất tới hạn thích hợp được tiến hành bằng phương pháp trùng ngưng phân tán. Hình 33 là sơ đồ mô tả quá trình trùng hợp CDCP dựa trên CO_2 hóa lỏng tới hạn.

Nghiên cứu quá trình tổng hợp vật liệu nanô trong CO_2 lỏng tới hạn bằng trùng ngưng phân tán các loại như polycarbonate có trọng lượng phân tử cao, các hạt nanô xốp phenolic/furfura (P/F) và màng mỏng polymer xốp. Ở đây chúng ta mô tả ứng dụng của CO_2 lỏng tới hạn như là pha liên tục cho xử lý các hạt nanô xốp.

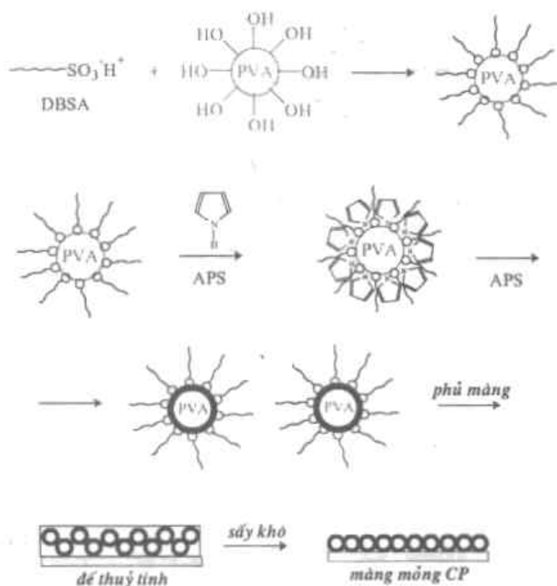
Trong trùng ngưng phân tán sử dụng môi trường CO_2 lỏng tới hạn, môi trường phản ứng có các hằng số điện môi thấp. Để đảm bảo tính ổn định hạt polymer trong hệ CO_2 người ta sử dụng chất ổn định. Chất ổn định đóng vai trò làm ổn định không gian hoạt động trong hệ không đồng nhất thông qua hiệu ứng bao bọc bề mặt của mỗi hạt bằng phương pháp ghép hoặc bằng hấp phụ vật lý. Vì vậy, chất đóng vai trò làm ổn định polymer chủ yếu tồn tại ở mặt phân cách polymer-dung môi và ngăn cản không cho các hạt kết tụ bằng cách bao phủ bề mặt của mỗi hạt và lan truyền lực đẩy tầm xa giữa các hạt. Lực đẩy tầm xa cần phải đủ lớn để bù vào các lực hút van der Waals tầm xa. Bằng nguyên lý này ta có thể giữ sự ổn định của hạt ở hệ CO_2 hóa lỏng tới hạn.



Hình 1.33. Sơ đồ trình bày trùng ngưng phân tán trong CO_2 lỏng tới hạn (SC CO_2)

VIII.3. Trùng ngưng phân tán có điều khiển conducting polymer cấu trúc nanô

Polymer dẫn điện thuần (Conducting Polymer) tiêu biểu như polypyrrole, polyaniline, polythiophene, polyphenylene... là vật liệu mới được sử dụng nhiều trong công nghệ điện tử, tin học; là vật liệu thông minh chế tạo sensor cảm biến. Polymer dẫn điện thuần có thể nhận được từ phương pháp trùng hợp oxy hóa hóa học, phương pháp điện hóa. Bằng phương pháp trùng hợp hóa học monomer pyrrole sử dụng chất oxy hóa như amonium persulfate (APS), natrium persulfate (NPS), clorua sắt III ($FeCl_3$) ta nhận được polypyrrole (PPy) dạng bột gọi là "pyrrole black". Polypyrrole dạng bột này rất khó tan trong các dung môi hữu cơ thông thường. Vì vậy, việc gia công trong các ngành công nghệ kỹ thuật cao gặp nhiều khó khăn, như khi gia công tạo màng mỏng ứng dụng trong công nghệ vi điện tử, quang điện tử hoặc tạo hỗn hợp blend với các polymer khác. Để khắc phục nhược điểm này, công nghệ chế tạo hạt PPy có kích thước nanô đã được khai phá và ứng dụng. Với vật liệu PPy cấu trúc hạt nanô ta có thể chế tạo màng mỏng PPy, chế tạo blend PPy với các polymer khác.



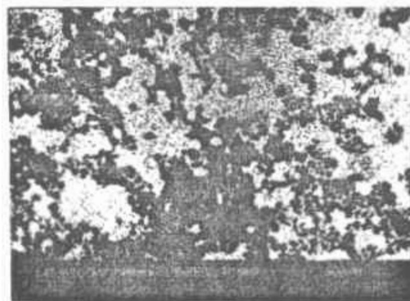
Hình 1.34: Cơ chế trùng hợp phân tán hạt nanô PPy trong dung dịch PVA và phương pháp chế tạo màng mỏng nanô theo công nghệ core- shell

Chúng tôi đã tiến hành phản ứng trùng hợp lắng đọng phân tán để nhận được PPy hạt nanô. Trước tiên, cho phân tán đều pyrrole trong

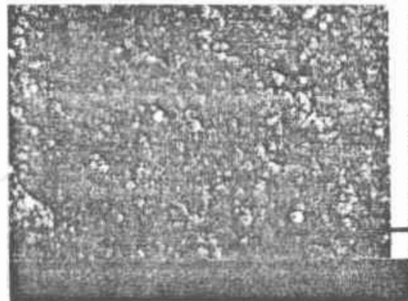
dung dịch PVA với sự có mặt của dodecylbenzen sulfonice acid (DBSA) làm chất doping đồng thời cũng là chất phân tán. Xúc tác oxy hóa được sử dụng là amonium persulfate. Cơ chế phản ứng trùng hợp phân tán lắng đọng pyrrole trong môi trường PVA diễn ra theo sơ đồ Hình 1.34:

Theo cơ chế này, đầu tiên DBSA và PVA tạo thành những micelle khi cho monomer pyrrole vào. Các monomer pyrrole với liên kết nitơ trong vòng 5 với nhóm $-SO_3^-$ tạo thành vỏ quanh hạt dung dịch PVA. Phản ứng trùng hợp được tiến hành khi có xúc tác APS. Kết quả ta nhận được hạt nanô có vòng vỏ ngoài là polypyrrole, nhân bên trong là PVA.

Nghiên cứu hình thái học của vật liệu ta nhận thấy những hạt pyrrole phân tán trong dung dịch PVA. Độ lớn của hạt phụ thuộc vào tỷ lệ giữa monomer pyrrole và chất oxy hóa APS. Hình 1.35a, b là ảnh SEM của dung dịch PPy phân tán trong PVA.



Hình 1.35a: ARnh SEM của dung dịch keo PPy/DBSA trong PVA



Hình 1.35b: Ảnh SEM của màng mỏng PPy nhận được bằng phương

IX. Kết luận và triển vọng

Sự hợp nhất của các phương pháp luận tổng hợp sáng kiến, các phương pháp tổng hợp tinh vi và tính thiết thực tiềm năng về công nghệ đã khiến các nghiên cứu tập trung vào điều khiển cấu trúc nanô trong các hệ polymer. Trong chương này chúng tôi đã cố gắng trình bày nhiều khía cạnh trong việc điều khiển cấu trúc nanô trong các hệ polymer, bắt đầu bằng việc điều chỉnh cấu trúc và hình dạng polymer, và kết thúc bằng việc trùng hợp bên trong các miền hạn chế về mặt không gian, ví dụ như các miền tạo thành bởi khối kết tụ chất hoạt tính bề mặt. Trong việc chọn lọc chủ đề rộng như vậy, tôi đã cố ý không đề cập vào chi tiết. Do cuốn sách này cố gắng đề cập đến các chủ đề ở phạm vi rộng, nên chỉ có một trong số đó là nói về cấu trúc nanô của polymer, tôi đã lựa chọn để cung cấp cho độc giả nhiều phương pháp khác nhau được sử dụng để tạo ra

các hệ polymer cấu trúc nanô. Đối với các nghiên cứu về mỗi chủ đề trong số các chủ đề trên, độc giả quan tâm có thể tham khảo rất nhiều tài liệu chi tiết gần đây trong mục tài liệu tham khảo. Tôi cũng bỏ đi một số chủ đề mà trên nguyên tắc đáng được nói đến, như vật liệu polymer cấu trúc nanô làm khuôn để trùng hợp vật liệu vô cơ, chất rắn vô cơ cấu trúc nanô làm khuôn để trùng hợp, tạo mẫu bề mặt cho vật liệu polymer sử dụng các phương pháp như quang khắc mềm… tất cả đều có thể xếp vào một kiểu lớn hơn của polymer cấu trúc nanô. Trong khi chương này chú trọng vào các phương pháp khác nhau để xây dựng cấu trúc nanô, thì các chi tiết đánh giá tính chất, trong nhiều trường hợp kết quả đạt được còn khiêm tốn, ít được đề cập đến.

Copolymer khối là vật liệu tiềm năng dựa vào đó ngày càng nhiều phương pháp chế tạo cấu trúc nanô được tìm ra. Đã đạt được những tiến bộ to lớn trong các phương pháp luận trùng hợp living trong thập kỷ vừa qua, đặc biệt là những phương pháp dựa trên trùng hợp gốc tự do, sẽ mở ra phạm vi cho nhiều loại monomer chức năng hơn bất cứ lúc nào trong thời đại trùng hợp anion. Mặc dù việc điều chỉnh trọng lượng phân tử (và tính đa phân tán) có khó khăn hơn, nhưng tính đơn giản của rất nhiều phương pháp trùng hợp gốc tự do được điều khiển này và dung sai (tolerance) chưa từng có đối với các nhóm chức, sẽ là động lực chính khiến các phương pháp này nổi bật, là phương pháp đúng đắn chọn để tạo ra vật liệu polymer cấu trúc nanô. Polymer liên hợp đã có sự hồi sinh do các tính chất mới rất đáng chú ý như hiện tượng phát sáng quang hóa, hiện tượng điện phát quang, hoạt động như laser… Do là các thực thể dạng que cứng, copolymer khối dựa trên copolymer liên hợp sẽ tiếp tục tạo ra những triển vọng thú vị để phát triển các hệ cấu trúc nanô có những tính chất mới đáng chú ý. Hình thái học liên tục kép, sử dụng copolymer khối dạng que – cuộn liên hợp này có thể là một hệ lý tưởng cho các ứng dụng quang voltaic.

Việc trùng hợp các thực thể đã được tổ chức sẵn như khối kết tụ chất hoạt tính bề mặt hoặc khối kết tụ polymer khối, là cách dễ dàng để xây dựng nên các vật thể cao phân tử tồn tại lâu dài có kích thước và hình dáng đa dạng. Mặc dù phương pháp này đã đạt được những tiến bộ đầy ấn tượng, nhưng các khối xây dựng cơ bản bao gồm cả copolymer khối và chất hoạt tính bề mặt có khả năng trùng hợp vẫn rất đắt và rất khó mua được. Trong bối cảnh này, việc hạn chế các monomer đơn bằng cách phân chia có chọn lọc bên trong các miền được chọn sẵn của khối kết tụ chất hoạt tính bề mặt và sau đó trùng hợp đã tạo ra những cơ hội duy nhất mà có thể kết hợp cả sự đa dạng về cấu trúc và tính đơn giản. Việc hiểu rõ hơn về các yếu tố cơ bản điều khiển sự phân chia có chọn lọc của monomer và vẫn giữ được hình thái học sau khi trùng hợp là cần thiết trước khi phương pháp này trở nên hoàn chỉnh và được ứng dụng rộng rãi.

Tôi hy vọng rằng chương này sẽ giúp các bạn hiểu hơn và áp dụng được các nguyên tắc cơ bản điều khiển sự tổ chức từ thang nguyên tử tới thang vĩ mô, đặc biệt trong quan hệ với các hệ polymer. Một điều hiển nhiên là rất nhiều mốc quan trọng như điều khiển cấu trúc của các phân tử polymer bằng phương pháp trùng hợp living, các phương pháp luận để điều chế copolymer khối có kích thước được điều chỉnh chính xác, sự điều khiển có thể dự đoán được của tính chất hình thái học trong các hệ copolymer khối... đã được đề cập. Cùng với những thành công này, các nhà khoa học ngày nay đang tự do khám phá và tận dụng sự đa dạng về chức năng và cấu trúc để tạo ra các hệ polymer mới có các tính chất đáng chú ý tiềm năng, cả những tính chất được mong đợi và tính chất chưa được phát hiện.

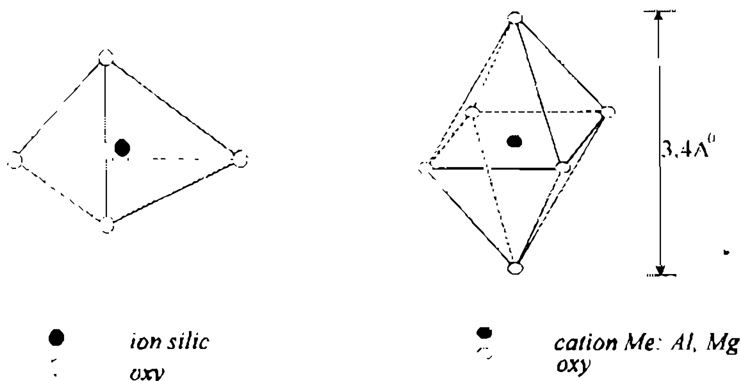
Chương 2

POLYME CLAY/ NANO COMPOSIT

I. Nano clay hữu cơ

I.1. Giới thiệu khoáng sét Bentonit – Clay

Khoáng sét là hợp chất thuộc họ alumosilicat tồn tại trong tự nhiên thành mỏ. Nó có cấu trúc lớp bao gồm lớp của nhôm oxit và lớp của silic oxit. Các lớp được liên kết với nhau qua cầu nguyên tử oxi. Tinh thể khoáng sét của lớp silicat được cấu tạo từ các tứ diện oxit silic sắp xếp thành mạng lục giác, liên kết với các mạng bát giác. Hạt sét khi phân tán trong nước tạo huyền phù có kích thước rất nhỏ khoảng một vài micromet. Khoáng sét khi ngậm nước là vật liệu mềm dẻo. Trong thành phần của các loại sét đều chứa nguyên tố silic. Ngoài ra là các nguyên tố Al, Fe, Mg, Na, Ca... trong đó nhôm là thành phần có nhiều thứ hai trong sét sau silic.



Hình 2.1a: Cấu trúc tứ diện Si_4C Hình 2.1b: Cấu trúc bát diện Me_6O

Khoáng sét tự nhiên có cấu trúc lớp, các lớp trong cấu trúc khoáng sét hình thành từ hai đơn vị cấu trúc cơ bản:

- Cấu trúc tứ diện của silic (tetra hedral).
- Cấu trúc bát diện của oxit nhôm (octa hedral).

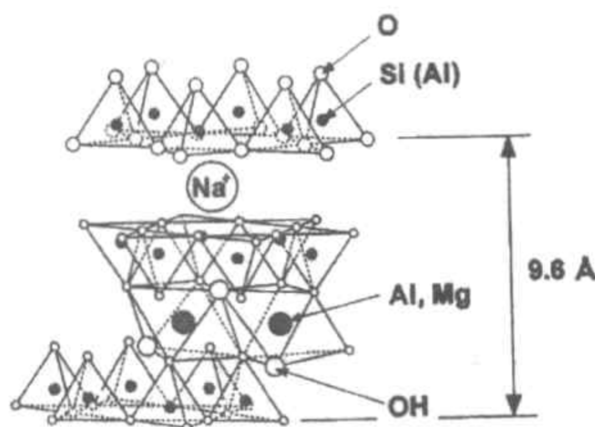
Nếu chỉ có lớp tứ diện sắp xếp theo trật tự kế tiếp liên tục thì sẽ hình thành cấu trúc kiểu 1:1, đây là cấu trúc tinh thể của caolin. Nếu lớp bát diện nhôm oxit (hydroxyt) bị kẹp giữa hai lớp oxit silic thì khoáng sét đó thuộc cấu trúc 2:1. Sét có cấu trúc 2:1 điển hình là Bentonit và vecmiculit. Montmorillonit (MMT) là thành phần chính của sét Bentonit (60-70%). Bảng 2.1 dưới đây là phân loại khoáng sét.

Bảng 2.1. Phân loại khoáng sét trương nở

Tên khoáng sét	Thành phần cấu tạo chủ yếu
Montmorillonit (Bentonit)	Si, Al, Mg^{2+}, Fe^{2+}
Saponit	Si, Al, Mg
Baidellit	Si, Al
Vermiculit	Si, Al, Mg, Fe^{2+}

Bentonit có thành phần chính là Montmorillonit (MMT) có công thức hóa học tổng quát $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$. Ngoài ra vì Bentonit tồn tại ở trạng thái khoáng sét tự nhiên nên trong thành phần khoáng sét Bentonit chứa nhiều loại khoáng sét khác như saponit $Al_2O_3[MgO]_4SiO_2.nH_2O$, Beidellit- $Al_2O_3.3SiO_2.nH_2O$, kaolin, mica, biolit... và các muối, các chất hữu cơ. Vì thành phần chính trong Bentonit là Montmorillonit (60-70%) vì vậy Bentonit được gọi theo tên khoáng vật chính là Montmorillonit (MMT). Thành phần hóa học và độ tinh khiết của MMT ảnh hưởng rất nhiều đến tính chất của nó.

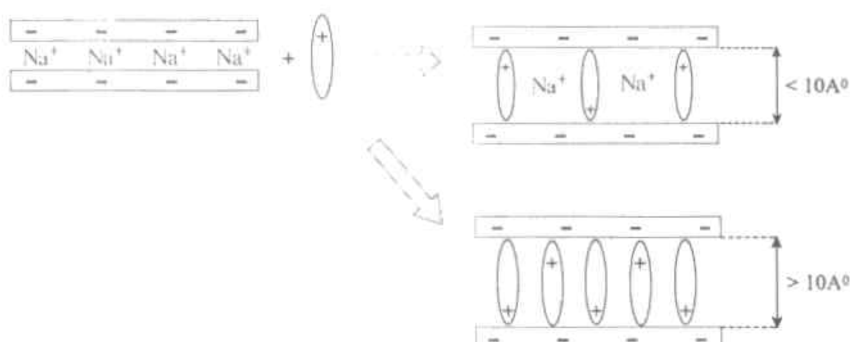
Cấu trúc tinh thể của MMT được tạo bởi hai mạng lưới tứ diện liên kết với mạng lưới bát diện ở giữa tạo nên một lớp cấu trúc (như hình 2.2)



Hình 2.2. Cấu trúc mạng tinh thể 2:1 của Bentonit. Montmorillonit $Na_{1/3}(Al_{5/3}Mg_{1/3})Si_4O_{10}(OH)_2$

Mỗi lớp cấu trúc được phát triển liên tục trong không gian theo hướng a và b. Trong không gian giữa các lớp còn tồn tại nước và nước có xu hướng tạo vỏ hydrat với các cation trong đó. Các lớp được chồng xếp song song với nhau và ngắt quãng theo trục c, cấu trúc này tạo không gian ba chiều của tinh thể MMT. Khi phân ly trong nước MMT dễ trương nở và phân tán thành những hạt nhỏ cỡ micromet và dừng lại ở trạng thái lỏng theo lực hút Van der Waals. Chiều dày mỗi lớp cấu trúc của MMT là 9,2-9,8A^0. Khoảng cách lớp giữa (Interlayer) trong trạng thái trương nở khoảng từ 5-12A^0 tùy theo cấu trúc tinh thể và trạng thái trương nở.

Trong tự nhiên khoáng sét MMT thường có sự thay thế đồng hình của các cation hóa trị II (như Mg^{2+}, Fe^{2+}...) với nhôm và Al với Si hoặc do khuyết tật trong mạng nên chúng tích điện âm. Để trung hoà điện tích của mạng, sét MMT tiếp nhận các cation từ ngoài. Chỉ một phần rất nhỏ các cation này (Na^+, K^+, Li^+...) định vị ở mặt ngoài của mạng còn phần lớn nằm ở vùng không gian các lớp. Trong khoáng MMT các cation này có thể trao đổi với các cation ngoài dung dịch với dung lượng trao đổi ion khác nhau (cation exchange capacity CEC) tùy thuộc vào mức độ thay thế đồng hình trong mạng. Lực liên kết giữa các cation thay đổi nằm giữa các lớp cấu trúc của mạng. Các cation này (Na^+, K^+, Li^+...) có thể chuyển động tự do giữa mặt phẳng tích điện âm và bằng phản ứng trao đổi ion ta có thể biến tính MMT. Lượng trao đổi ion của MMT dao động trong khoảng 70-150 mdl/100g. Quá trình trương nở và quá trình xâm nhập những cation khác vào khoảng ken giữa mạng và làm thay đổi khoảng cách giữa chúng theo sơ đồ hình 2.3.



Hình 2.3. Quá trình xâm nhập cation vào trao đổi cation Na^+ trong khoảng giữa hai lớp MMT.

Quá trình xâm cation vào không gian hai lớp MMT làm dãn khoảng cách cơ sở (từ mặt phẳng Oxy của lớp Si đến lớp tiếp theo) từ 9,6A^0 lên đến vài chục A^0 tùy thuộc vào loại cation thế.

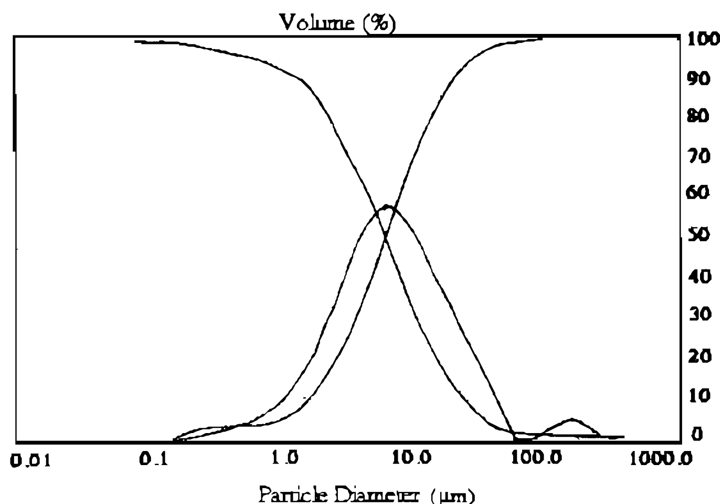
Do sự có mặt của nước mà khoảng cách giữa các lớp tăng đáng kể. Hiện tượng này gọi là hiện tượng trương nở tinh thể hay trương nở giai đoạn 1. Trong đó cấu trúc hình thái của mạng không thay đổi. Với sự có mặt của cation hóa trị I, khoảng cách này tăng đột biến và trong trường hợp này khả năng khuếch tán trương nở trong nước của MMT là tốt nhất. Khi đó số hiệu diện tích bề mặt của MMT rất khác nhau. Ví dụ đo ở trạng thái khô thì chỉ là vài chục m^2/g nhưng nếu đo ở trạng thái trương nở thì có thể lên đến 700 - 800 m^2/g.

Sét Bentonit MMT ở Việt Nam có hai nguồn chính ở Di Linh - Lâm Đồng và ở Tuy Phong - Bình Thuận. Sét Di Linh - Lâm Đồng là sét chứa ion kiềm thổ (Ca^{2+}, Mg^{2+}) sét ở Tuy Phong chứa ion Kiềm (Na^+, K^+) nên có độ trương nở cao hơn, có khả năng trao đổi ion lớn hơn.

Chất lượng của Bentonit được đánh giá thông qua một loạt các thông số. Hàm lượng Montmorillonit (MMT), độ phân tán, điện tích bề mặt, dung lượng trao đổi ion CEC

I.2. Tính chất của Clay

I.2.1 Kích thước hạt



Hình 2.4. Giản đồ phân bố hạt Bentonit

Sản phẩm Bentonit sau khi tinh chế được nghiên cứu những đặc tính cơ bản qua các thông số: kích thước hạt và phân bố cỡ hạt, thành phần hóa học, tính chất nhiệt, cấu trúc tinh thể, diện tích bề mặt, khả năng trao đổi ion, nghiên cứu hình thái học. Để xác định kích thước hạt được phân

tích trên thiết bị Mastersizer Microplus Ver 2.17 (Đại học Quốc Gia Hà Nội) vùng khảo sát từ 0,05-555,7μm. Kết quả như giản đồ phân bố hát hình 2.4. Trên giản đồ hình 2.4 ta thấy kích thước hạt có xác xuất cao nhất là 7-8μm tập chung trong vùng 1-90μm chiếm trên 90%, diện tích bề ngoài của sét là 2,25m^2/g.

I.2.2. Thành phần hóa học của Bentonit tinh chế

Mẫu Bentonit xác định được sấy khô ở 100^{0}C trong nhiều giờ (4giờ) thành phần hóa học của Bentonit được phân tích theo phương pháp thông dụng. Kết quả phân tích được ghi lại trong bảng 2.2.

Bảng 2.2. Thành phần hóa học của Bentonit tinh chế

Thành phần	Hàm lượng (%)
SiO_2	51,90
Al_2O_3	15,60
Fe_2O_3	2,83
FeO	0,21
(Ca, Mg)O	2,12
(K, Na)O	4,05
Thành phần khác	7,62
MKN*	15,67

* *Ghi chú: MKN: Mất khi nung*

I.2.3. Xác định diện tích bề mặt và độ trương nở trong nước

Diện tích bề mặt của Bentonit được xác định từ đường đẳng nhiệt hấp phụ của nitơ tại -196^{0}C trong khoảng áp suất tương đối 0,05-0,2. Số liệu hấp phụ được xử lý theo phương pháp BET. Diện tích bề mặt xác định được là 57m^2/g. Từ đường phân bố kích thước ngoài của hạt được xác định là 2,25m^2/g nên diện tích trong của Bentonit chiếm khoảng 96%.

Độ trương nở của Bentonit được tính theo công thức sau:

$$\text{Độ trương nở (n)} = \frac{V - V_0}{V_0} \times \%$$

Ở đây V_0 là thể tích ban đầu của Bentonit thí nghiệm.

V là thể tích trương nở trong nước của Bentonit.

Kết quả kiểm nghiệm độ trương nở của Bentonit Thuận Hải đã tinh chế bằng thí nghiệm đưa 1cm^3 Bentonit Thuận Hải vào trong ống thí nghiệm. Độ trương của nước lên đến trên 6 lần.

Bảng 2.3. Kết quả xác định bề mặt Bentonit tinh chế theo BET

COULTER SA 3100

Serial No [illegible]

Sample ID	[illegible]	Start Date	[illegible]
Customer	[illegible]	Start Time	[illegible]
Operator	MA[illegible]	Elapsed Time	[illegible]
Sample Wt	[illegible]	Outgas Time	[illegible]
Profile	[illegible]	Outgas Temperature	[illegible]

Surface Area Report

BET Surface area [illegible]

Slope [illegible]
Intercept [illegible]
C_value [illegible]
Monolayer Volume [illegible]
Correlation Coefficient [illegible]

One Point BET [illegible]

Analysis Data

P/Po	BET Function	Vads cc/g (STP)
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	14 672
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]

Interpolated Data

P/Po	BET Function	Vads cc/g (STP)
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	15 590
[illegible]	[illegible]	15 964
[illegible]	[illegible]	[illegible]

Khi ta thực hiện phản ứng thế hoàn toàn ion kim loại kiềm thổ Ca^{2+} bằng ion Na^{+} theo qui trình dùng nước muối NaCl ngâm rửa khoáng sét Bentonit thì thể tích trương nở lên trên 8 lần.

Kết quả độ trương nở của Bentonit tinh chế n ≥ 500%

I.2.4. Phân tích Rơnghen

Cấu trúc tinh thể của Bentonit được xác định bằng cấu trúc Rơnghen. Các mẫu Bentonit được ghi trên máy nhiễu xạ Rơnghen D-5000 (Đức) ống phát tia Cu với bước sóng K_{α} = 1,54040 A^{0}, cường độ ộng phóng 0,01 A, góc quét 2θ thay đổi từ 2-70^{0}.

Kết quả phân tích Rơnghen của Bentonit như hình 6

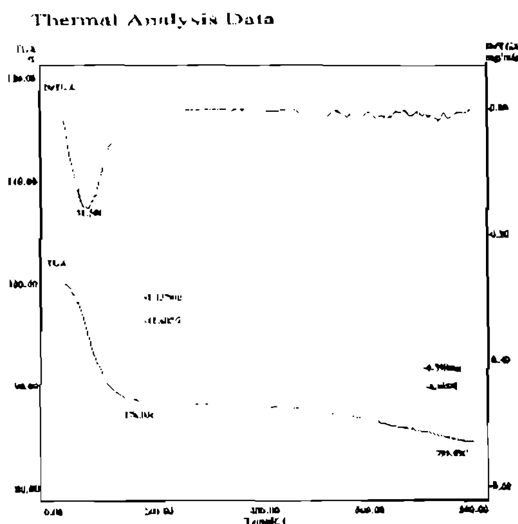
Như ta đã biết trên giản đồ Rơnghen pic d = 12,57 đặc trưng cho khoảng cách d001 của MMT ở góc quay θ = 6^{0}. Như vậy ta thấy khoảng cách này rất lớn. Với khoảng cách này ta có thể tiến hành đưa các chất hữu cơ polyme vào khoảng giữa hai lớp. So sánh với Bentonit của các hãng lớn trên thế giới ta thấy bảng sau:

Bảng 2.4. Khoảng cách d001 của một số hãng trên thế giới

Hãng	D001 (gallery Spacting A^0)
Southern Clay Co.	12,3
Merck	12,1
Tuy Phong - Thuận Hải	12,57

I.2.5. Phân tích nhiệt

Phân tích nhiệt dựa trên động lực học để nghiên cứu vật liệu và khảo sát sự biến đổi của vật liệu theo sự thay đổi của nhiệt độ. Khoáng sét là vật liệu dễ bị thay đổi thành phần theo những điều kiện nhất định. Ví dụ như khả năng bay hơi nước thay đổi có tác động đến sự bền vững của lớp nước ngoài trong mẫu khoáng sét.



Hình 2.5. Giản đồ TGA của Bentonit Thuận Hải tinh chế

Mỗi mẫu khoáng sét có độ phân hủy nhiệt riêng. Khi nung nóng khoáng sét thường thay đổi cấu trúc và tính chất hóa lý. Những biến đổi này kèm theo sự thay đổi thu hoặc tỏa nhiệt. Dựa vào hiệu ứng nhiệt ta có thể xác định hàm lượng nước liên kết và nước cấu trúc cũng như sự thay đổi cấu trúc mạng tinh thể.

Chúng tôi đã tiến hành đo phổ phân tích nhiệt DTA và TGA của khoáng sét Bình Thuận đã tinh chế kết quả như hình 4.5. Trên giản đồ phân tích nhiệt vi sai ta thấy trong khoảng 90- 200^{0}C xảy ra quá trình tách nước hấp thụ vật lý trong mẫu và giảm đến 10,094% trọng lượng, quá trình đạt cực đại ở khoảng 160^{0}C. Tiếp theo là quá trình mất nước

trong cấu trúc tinh thể ở nhiệt độ 645^0C với độ giảm trọng lượng là 5,828%.

I.2.6. Dung lượng trao đổi ion

Diện tích bề mặt là tính chất quan trọng của vật liệu Bentonit. Điện tích lớp có ảnh hưởng tới dung lượng cation, độ hấp thụ nước và các phân tử hữu cơ phân cực khác. Người ta cho rằng giá trị điện tích lớp đóng vai trò rất quan trọng đối với tính chất của loại khoáng sét 2:1 Bentonit. Những nghiên cứu về cấu trúc hóa học đã khẳng định điều này trên vật liệu Bentonit. Điện tích lớp phụ thuộc vào điện tích các đơn vị $[O_{20}(OH)_4]$ và tổng điện tích của các tứ diện và bát diện. Dung lượng trao đổi cation (CEC) không chỉ phụ thuộc vào giá trị điện tích lớp mà còn phụ thuộc vào độ pH của môi trường. Nếu ta biết khối lượng phân tử M và giá trị điện tích lớp của vật liệu Bentonit thì dung lương trao đổi cation được tính bằng phương trình:

CEC (cmol/kg) = 10^5 ξ/M

ξ: điện tích tổng các lớp

Bảng 4.5. Điện tích của một số vật liệu phylosilicat 2:1

Vật liệu	Điện tích mỗi bán ô mạng $[O_{10}(OH)_2]$	Khối lượng M trung bình	Dung lượng trao đổi cation
Heclorit	0,2-0,25	380	50-65
Montmorillonit	0,25-0,40	360	70-110
Vermiculit	0,50-0,80	390	130-210
Ilit	0,60-0,90	385	160-230
Bionit	~ 1,00	450	~ 220
Muscovit	~ 1,00	390	~ 260

Khối lượng phân tử (M) bảng 4.5 là không thứ nguyên khối lượng phân tử trung bình của phylosilicat 2: 1 từ 370- 390. Tổng dung lượng trao đổi cation lớn hơn dung lượng trao đổi cation của các lớp nhờ điện tích trên bề mặt tinh thể. Chẳng hạn với khoáng Smectit (MMT, Saponit..) điện tích trên bề mặt tinh thể chiếm từ 10-30% tổng dung lượng trao đổi cation.

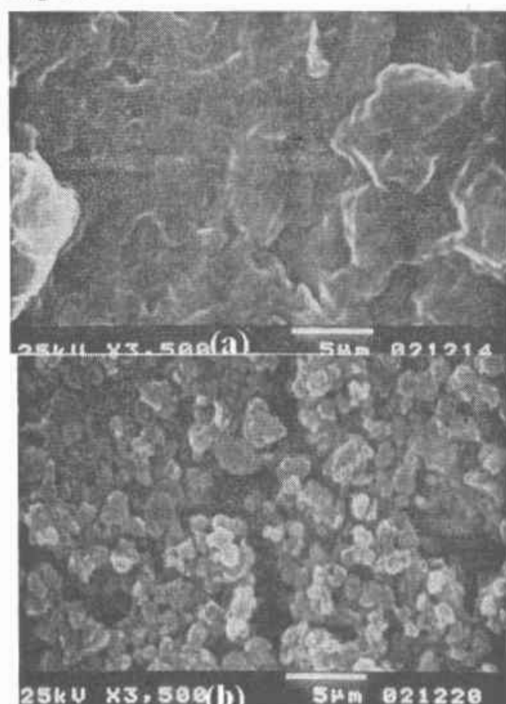
Xác định điện tích lớp: Dung lượng trao đổi ion của Bentonit được xác định theo phương pháp sau:

- Sử dụng ion Ba^{2+} ($BaCl_2$) trao đổi với các ion trong MMT
- Dùng axit H_2SO_4 (ion H^+) trao đổi Ba-MMT
- Dung lượng ion được tính qua độ suy giảm của axit trong dung dịch.

Như ta đã biết, Bentonit Bình Thuận là Bentonit kiềm nên các cation trong Bentonit chủ yếu là Na^+, Ca^{2+}, K^+ nằm ở khoảng giữa các lớp. Ngoài ra các nhóm OH trong liên kết Si- OH, Al- OH và Mg- OH tùy thuộc vào môi trường pH sẽ tham gia vào quá trình trao đổi ion. Để xác định dung lượng trao đổi ion chúng tôi tiến hành đo độ trao đổi ion của Bentonit Bình Thuận tinh chế ở pH = 7 đến pH = 10. Kết quả đo nhiều loại mẫu ta thấy ở pH = 7 dung lượng trao đổi ion đạt 96-105mgdl/100g, ở pH = 9 dung lượng trao đổi ion đạt 107-120mgdl/100g. Đương lượng trao đổi ion trong Bentonit của hãng Southern Clay Co. là 100-115mgdl/100g (pH = 9-10) và của hãng Merck khoảng 100-120mgdl/ 100g.

I.2.7. Nghiên cứu hình thái học của bentonit

Bentonit Bình Thuận tinh chế được nghiên cứu hình thái học bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét SEM. Hình 4.6a là bentonit Thuận Hải ở dạng trương nở, ta thấy cấu trúc bề mặt của nó với các khoảng cách lớp dãn rộng. Ở khoảng cách này rất dễ tiến hành phản ứng hữu cơ hóa biến tính khoáng sét. Nhưng khi nung khô ta thấy các lớp khoáng sét composit lại tạo thành những hình thù dạng phoi bào. Hình 4.6b là hình ảnh bề mặt khoáng sét khô



Hình 2.6. Khoáng sét Thuận Hải dạng trương nở (a) và dạng khô (b)

II . Chế tạo nano clay hữu cơ

II.1. Quá trình biến tính hữu cơ hóa khoáng sét

Khoáng sét có rất nhiều ứng dụng thực tiễn và những ứng dụng của nó vẫn không ngừng tăng lên. Đó là sự phong phú của khoáng sét và do việc biến tính bề mặt của sét rất dễ dàng. Tính chất trương nở, tính chất hấp thụ bề mặt, hiện tượng keo tụ và lưu biến học có thể được tối ưu hóa và được điều chỉnh để ứng dụng vào những mục tiêu khác nhau. Thêm vào những ứng dụng rộng rãi trước đây, những ứng dụng mới đã được tìm ra và nhiều loại vật liệu mới được chế tạo. Gần đây nhất các nhà khoa học đã sử dụng khoáng sét với thành phần chính là Montmorillonit (MMT) để làm vật liệu gốc chế tạo vật liệu nanocomposit hữu cơ lai vô cơ. Một động lực khác là do phát sinh từ nhu cầu làm sạch môi trường, làm giảm độ phân tán của các tác nhân gây ô nhiễm đất, nước và không khí. Một ứng dụng rất đặc thù trong việc kiểm soát gây ô nhiễm và việc phát triển loại thuốc trừ sâu mới trên nền tảng khoáng sét. Có nhiều cách để cải biến khoáng sét bentonit 2:1 trong đó bao gồm cải biến làm tăng tính chất của khoáng sét như:

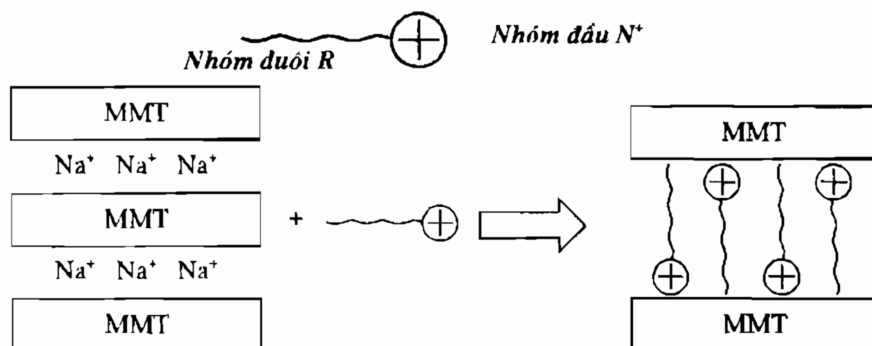
- Sự hấp thụ bề mặt.
- Trao đổi ion với những cation vô cơ và những tổ hợp cation hữu cơ.
- Trao đổi ion với các cation hữu cơ.
- Liên kết anion vô cơ và hữu cơ.
- Ghép các hợp chất lai hữu cơ lại với nhau.
- Phản ứng với các axit.
- Polyme hóa giữa các lớp với polyme hóa nội hạt.
- Tách lớp và tái kết tụ của khoáng sét tẩy bẩn.
- Các phương pháp xử lý vật lý như làm khô lạnh chân không, siêu âm và plasma.

II. 2. Phản ứng trao đổi ion

Trong nội dung khuôn khổ nghiên cứu, chúng tôi tập chung biến tính khoáng sét bentonit bằng việc hữu cơ hóa MMT trong khoáng sét. Mục đích của việc hữu cơ hóa MMT là tạo vật liệu chuyển từ ưa nước sang ưa dầu với những gốc thế hữu cơ khác nhau và có khả năng trương nở trong dung môi hữu cơ, khuếch tán và tương hợp tốt trong các polyme thông qua quá trình hoà tan trong dung môi hữu cơ hoặc quá trình nóng chảy. Morasu đã nghiên cứu quá trình hữu cơ hóa đất sét bằng quá trình tương

tác giữa các chất MMT hữu cơ hóa với các dung môi hữu cơ kết quả quá trình hữu cơ hóa MMT tạo nên vật liệu ưa dầu. Đây chính là quá trình trao đổi ion Na^+, K^+ với nhóm mang điện tích dương phần đầu của hợp chất hữu cơ mà điển hình là nhóm amonium cation với phần đuôi là các gốc hữu cơ khác nhau.

Phần đuôi của hợp chất này có tính ưa dầu và là tác nhân đẩy xa khoảng cách giữa các lớp khoáng sét theo mô hình:



Hình 2.7. Sơ đồ mô hình hữu cơ hóa khoáng sét

Quá trình đẩy xa các lớp MMT làm tăng khả năng xâm nhập của các chất hữu cơ, polyme vào khoảng ken giữa các lớp. Đây là quá trình ken giữa hay gọi là quá trình Intercalated State. Tiếp theo khi các chất hữu cơ hoặc polyme ở khoảng giữa các lớp MMT - hữu cơ thúc đẩy quá trình khuếch tán phân ly cỡ nano MMT- lai hữu cơ trong dung môi hữu cơ hoặc trong polyme.

Hầu hết các tính chất quan trọng của các tác nhân biến tính hữu cơ MMT đều có mạch hydro cacbon dài. Đặc tính của các ion amonium là tính ưa hữu cơ, khả năng trương nở và sự hình thành hệ sol - gel thuận nghịch trong các dung môi hữu cơ. Từ các tính chất đó dẫn đến hàng loạt các ứng dụng trong công nghiệp như công nghiệp sơn, mỡ, keo, chất dẻo và hàng loạt vật liệu mới.

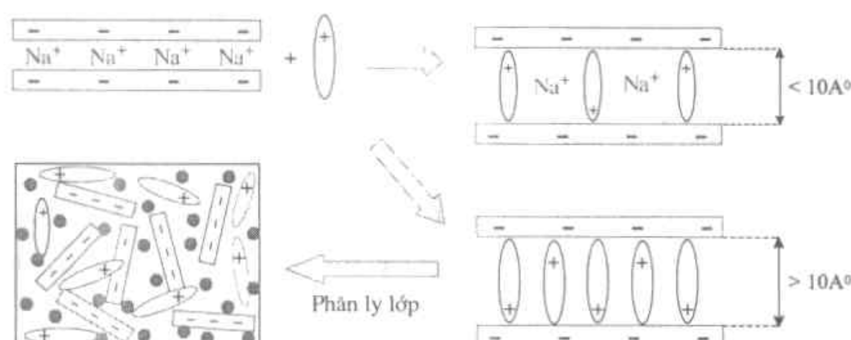
Phản ứng hữu cơ hóa khoáng sét trong dung dịch nước phụ thuộc nhiều vào quá trình trương nở của MMT. Quá trình trương nở của MMT trong nước đã được nghiên cứu nhiều. Quá trình trương nở này có thể phân làm ba giai đoạn. ở giai đoạn 1 kết tinh màng sét được giữ nguyên, khoảng cách giữa chúng tăng từ 1-2,2A^0 lúc này nguyên nhân trương nở là do hiện tượng thủy phân ion dương Na^+, K^+, Li^+,... tồn tại giữa các lớp sét. ở giai đoạn 2, MMT có chứa ion dương hóa trị 1 tiếp tục trương nở, giai đoạn này hình thành lực phát tán trên bề mặt của lớp sét do quá trình

hình thành điện tích đúp hai lớp. Lực này lớn hơn lực liên kết Vander Walls kết quả quá trình tách ly các lớp MMT xảy ra, lúc này lực liên kết chính tồn tại là lực giữa phần cuối nhánh dưới của lớp trên với bề mặt trên của lớp dưới. Trạng thái này hình thành như dạng paste hoặc dạng gel. Nếu hàm lượng nước càng tăng thì liên kết dưới trên các lớp yếu đi và trạng thái tách ly thứ ba sinh ra như hình 2.8.

Bảng 2.6. Liệt kê các chất hữu cơ dùng làm tác nhân biến tính MMT đang được sử dụng

Công thức hóa học	Tên gọi	Điểm chảy (^0C)
$CH_3N^+H_3Cl^-$	Methylamine hydrochloride	228
$CH_3(CH_2)_2NH_2$	Propyl amine	-83
$CH_3(CH_2)_3NH_2$	Butyl amine	-50
$CH_3(CH_2)_7NH_2$	Octyl amine	-3
$CH_3(CH_2)_9NH_2$	Decyl amine	13
$CH_3(CH_2)_{11}NH_2$	Dodecyl amine	30
$CH_3(CH_2)_{15}NH_2$	Hexadecyl amine	46
$CH_3(CH_2)_{17}NH_2$	Octadecyl (hoặc Stearyl) amine	57
$HOOC(CH_2)_5NH_2$	Axit 6- Aminohexanoic	205
$HOOC(CH_2)_{11}NH_2$	Axit 12- Aminododecanoic	186
$CH_3N^+Cl^-$	Tetramethyl amonium chloride	>300
$CH_3(CH_2)_{17}NH(CH_3)$	N- Methyl octadecyl amine	45
$CH_3(CH_2)_{17}N^+(CH_3)_3Br^-$	Octadecyl trimethyl amonium bromide	
$CH_3(CH_2)_{11}N^+(CH_3)_3Br^-$	Dodecyl trimethyl amonium bromide	246
$(CH_3(CH_2)_{17})_2N^+(CH_3)_2Br^-$	Dioctadecyl dimethyl amonium bromide	
$CH_3(CH_2)_{17}N^+(C_6H_5)CH_2(CH_3)_2Br^-$	Dimethyl benzyl octadecyl amonium bromide	69
$CH_3(CH_2)_{17}N^+(HOCH_2CH_2)_2CH_2Cl^-$	*bis*(2-hydroxyethyl) methyl octadecyl amonium chloride	
$CH_3(CH_2)_{14}CH_2(C_6H_5N^+)Br^-$	1- Hexadecylpyridium bromide	
$H_2N(CH_2)_6NH_2$	1,6- Hexamethylene diamine	44
$H_2N(CH_2)_{12}NH_2$	1,12- Dodecane diamine	70

Bảng 2.6. Các chất hữu cơ làm tác nhân chế tạo MMT lai hữu cơ



Hình 2.8. Trạng thái phân ly khoáng sét trong dung dịch

Phản ứng hữu cơ hóa MMT được thực hiện ở giai đoạn này bằng phản ứng trao đổi ion:



$$MMT-Na^{+} + R-N^{+}X^{-} \longrightarrow MMT-N^{+}-R + Na^{+}X^{-}$$

Phản ứng trao đổi này chỉ xảy ra với khoáng sét có cấu trúc lớp 2:1 đặc biệt là Montmorillonit và Vermiculite có dung lượng trao đổi ion lớn nhất tương đương là 80 - 150 meq/100g và 100-150meq/100g.

II .3. Chế tạo vật liệu nano clay hữu cơ

II.3.1. Nguyên liệu

Để chế tạo vật liệu nano MMT- hữu cơ hay tên thương mai thường gọi là vật liệu nano clay hữu cơ chúng tôi dựa trên nguồn nguyên liệu là Bentonit Tuy Phong, Bình Thuận đã được tinh chế có các tính chất:

- Độ trương nở 500 lần
- Khả năng trao đổi ion từ: 90-120 meq/100g

Cấu trúc của tác nhân hữu cơ có ảnh hưởng đến tính chất nano clay, nhất là khả năng phân tán trong polyme nên chúng tôi tiến hành các phản ứng trao đổi ion dựa trên tác nhân hữu cơ amonium có cấu tạo khác nhau:

* *Alkyl amonium bậc 1*

- n- Butyl amonium clorit $C_4H_9N^{+}$-$Cl^{\ominus}$
- n - Octyl amonium clorit $CH_3(CH_2)_7N^{+}$-$Cl^{\ominus}$
- Dodecyl amonium clorit $CH_3(CH_2)_{11}N^{+}$-$Cl^{\ominus}$

* *Alkyl amonium mạch vòng*

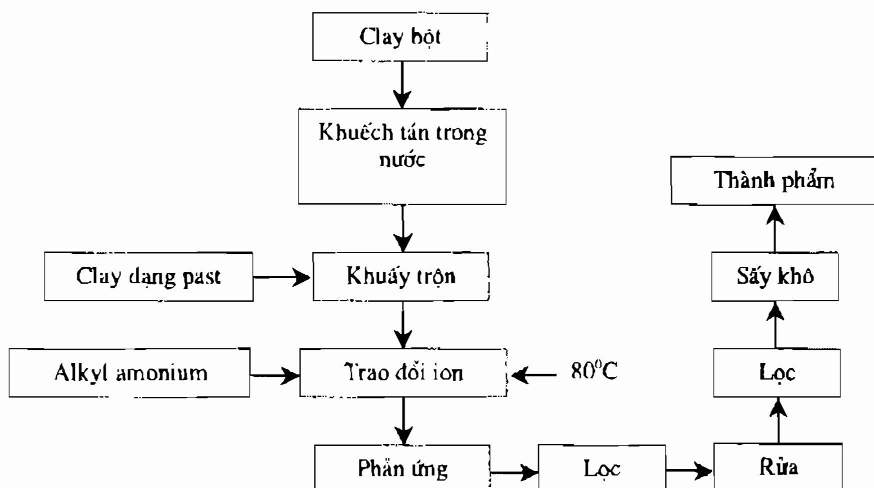
- anilin clorit
- pyrrol clorit

* *Alkyl amonium bậc 1,2,3*

- Hexadecyl amonium clorit: $CH_3(CH_2)_{15}N^+\text{-}Cl^-$
- Dihexadecyl amonium clorit: $[CH_3(CH_2)_{15}]_2N^+\text{-}Cl^-$
- Trihexadecyl amonium clorit: $[CH_3(CH_2)_{15}]_3N^+\text{-}Cl^-$

Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ 80^0C trong môi trường phản ứng là nước.

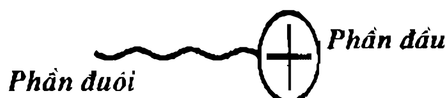
Công nghệ chế tạo nano clay hữu cơ hóa được tiến hành theo cơ chế của phản ứng trao đổi ion với các giai đoạn sau:



Hình 2.9. Công nghệ chế tạo vật liệu nano clay hữu cơ

Nano clay hữu cơ được chế tạo dựa vào cơ chế phản ứng trao đổi ion giữa cation hữu cơ amonium với ion kim loại Na^+ hoặc Li^+ tồn tại trong lớp giữa cấu trúc tinh thể lớp của MMT ở trạng thái bình thường, khoảng cách giữa hai lớp MMT khoảng $12A^0$, trong quá trình phân tán trong nước, với khả năng trương nở cao, các khối clay phân tán trong nước tạo thành các hạt nhỏ. Tùy theo tính chất của mỗi loại khoáng sét, khả năng trương nở khác nhau. Kết quả phần công nghệ tuyển khoáng sét từ quặng Tuy Phong Bình Thuận chúng ta đã nhận được loại khoáng sét trương nở lớn với độ hạt trong keo tụ khoảng 1 vài µm với khả năng trao đổi ion đạt cao khoảng 100-120 meg/100g.

Để chế tạo nano clay hữu cơ chúng tôi đã sử dụng loại khoáng sét Bentonit Thuận Hải ở trạng thái paste chưa sấy khô. Việc sử dụng liên tục các sản phẩm phản ứng đã mang lại lợi ích lớn về công nghệ, hiệu quả phản ứng, năng lượng... Chúng tôi đã sử dụng nhiều loại alkylamonium. Các loại muối anion này có cấu tạo khác nhau về số nguyên tử cacbon trong mạch. Độ cồng kềnh của cấu trúc không gian. Cấu tạo tiêu biểu của các tác nhân chế tạo nano clay được biểu diễn như sau:

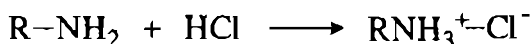


Hình 2.10. Cấu tạo tác nhân hữu cơ

Cấu tạo của tác nhân chế tạo nano clay bao gồm phần đầu là phần mang điện tích dương. Điện tích này phụ thuộc nhiều vào cấu trúc các nhóm phần đuôi và thứ bậc của thế của amonium bao gồm: bậc 1, bậc 2 , bậc 3.

Sự phụ thuộc vào số lượng cacbon trong mạch alkyl amoni và khoảng cách lớp:

Ion alkyl amonium có thể khuếch tán hoàn toàn vào khoảng giữa các lớp MMT trong khoảng 24 giờ. Khả năng khuếch tán này phụ thuộc vào điện tích và kích thước của các phân tử. Trong quá trình khuếch tán này, các lớp MMT có điện tích âm trên bề mặt phản ứng với dung dịch muối Alkyl amonium clorit ($C_nH_{2n}{}'NH_3$- Cl^-) trong đó muối alkyl amonium được tổng hợp theo phản ứng:

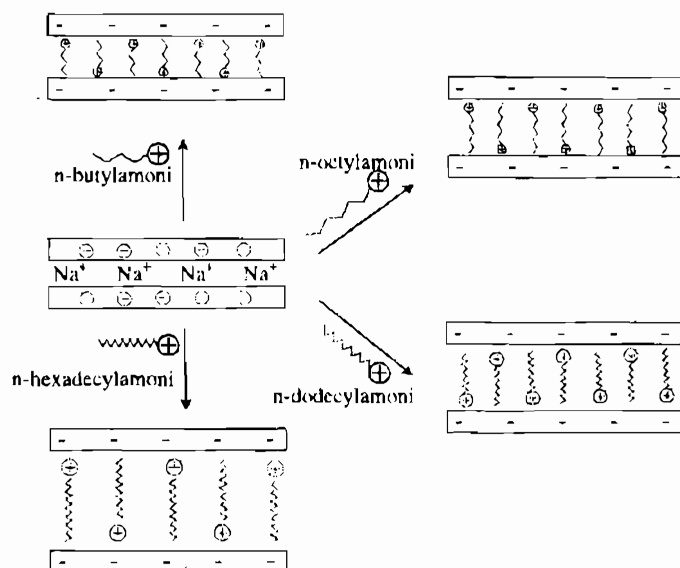


Khả năng khuếch tán của muối alkyl amonium phụ thuộc vào điện tích thứ bậc của muối amoni và cấu tạo gốc R. Các gốc hữu cơ càng cồng kềnh thì khả năng khuếch tán càng khó. Tuy nhiên sau khi phản ứng trao đổi đã tiến hành thì các chất hữu cơ có cấu trúc số lượng cacbon lớn thì càng đẩy cao khoảng cách lớp giữa của hai lớp MMT. Và với khoảng cách càng cao này khả năng khuếch tán nano clay trong polyme càng lớn. Cơ chế gia tăng khoảng cách lớp khoáng sét bởi tác nhân hữu cơ amoni xảy ra như sơ đồ hình 2.11.

Kết quả nghiên cứu khoa học và công nghệ ta đã nhận được nano clay hữu cơ khớp với dự kiến ban đầu. Bằng nghiên cứu nhiễu xạ tia X. Nghiên cứu cấu trúc lớp tinh thể của MMT được tiến hành trên máy

nhiễu xạ Rơnghen Siemens D5000 (của Cộng hoà Liên bang Đức). ống phát tia Cu với bước sóng K_α = 1.540101A^0 có lọc tia. Điện áp 30 Khu vực, cường độ ống phóng 0,030A. Góc quét 2θ thay đổi từ 2/70^0 tốc độ đếm 1 độ/ phút. Mẫu bột kích thước nhỏ 1μm.

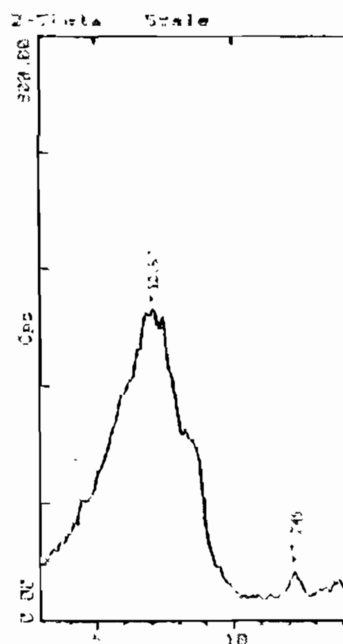
Kết quả nghiên cứu nhiễu xạ Rơnghen cho thấy khả năng làm tăng khoảng cách giữa các lớp MMT. Trên giản đồ Rơnghen của Bentonit Bình Thuận khi chưa hữu cơ hóa khoảng cách của các lớp MMT được chế tạo tại pic $d_{(0001)}$ vì góc quay θ = 5^0 là khoảng 12.57 A^0. Nhưng khi hữu cơ hóa tạo thành nano clay khoảng cách MMT chỉ tại pic $d_{(001)}$ thay đổi (bảng 2.7).

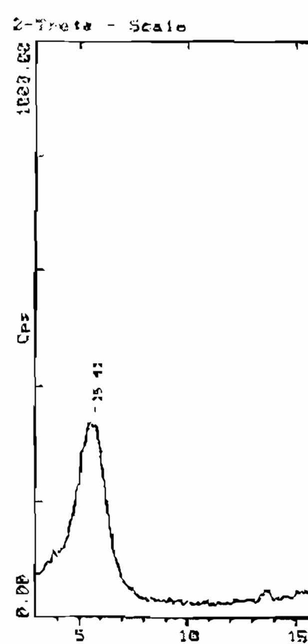


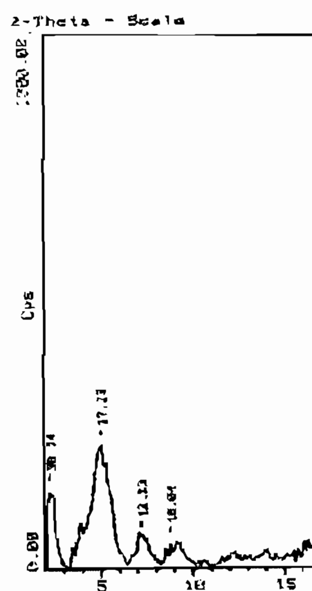
Hình 2.11. Sơ đồ mô hình hữu cơ hóa khoáng sét với các tác nhân hữu cơ cation khác nhau

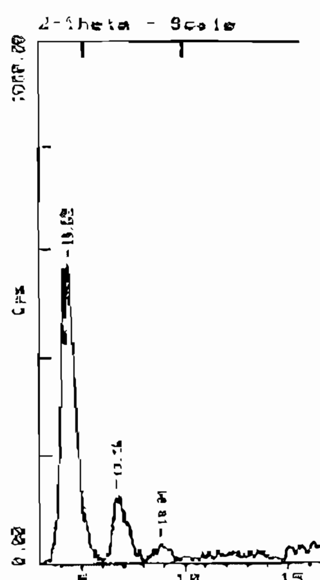
Bảng 2.7. Ảnh hưởng của số liệu cacbon trong gốc R đến độ dãn nở khoảng cách lớp

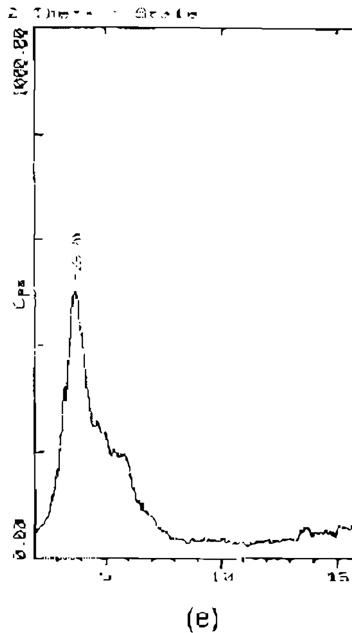
Biến tính MMT	Amin	Hàm lượng thế	2θ (°)	Khoảng cách lớp (A^0)
Na – MMT	---	---	7.2	12.57
MMT - C_4	n - butylamin	64.9	7.0	15.41
MMT – C_8	n - octylamin	68.5	6.5	17.23
MMT - C_{12}	n - dodecylamin	74.4	5.3	19.6
MMT – C_{16}	n - hexadecylamin	95.5	3.9	23.70


2-Theta - Scale
Cps
10
(a)


2-Theta - Scale
Cps
0.00
5
10
15
(b)


2-Theta - Scale
Cps
0.00
5
10
15
(c)


2-Theta - Scale
Cps
10
15
(d)



(e)

Hình 2.12. Phổ nhiễu xạ tia X (a)- Khoáng sét Thuận Hải đã tinh chế, (b)- Khoáng sét Thuận Hải lai n- butylamin, (c)-Khoáng sét Thuận Hải lai n-octylamin, (d)-Khoáng sét Thuận Hải lai n-dodexylamin, (e)-Khoáng sét lai n- hexadexylamin

II.3.2. Ảnh hưởng của số nhóm thế trong muối amonium

Kết quả nghiên cứu nhiễu xạ rơnghen cho thấy ảnh hưởng của gốc thế khi có cùng số cacbon thì khoảng cách giữa hai lớp MMT tăng lên theo thứ bậc của amoni. Khi sử dụng monohexadecylamonium thì khoảng cách là 23,70 trong khi đó nếu dùng trihexadecylamonium thì khoảng cách là 31,09 (bảng 2.8).

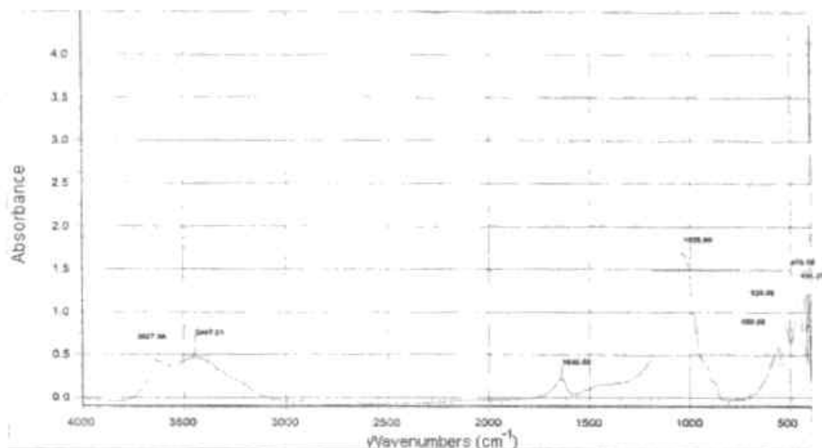
Bảng 2.8. Ảnh hưởng của số lượng nhóm R trong ion amoni đến độ dãn nở khoảng cách 2 lớp MMT

MMT – R biến tính	Amin	Hàm lượng thế	2θ (^{0})	Khoảng cách lớp(A^0)
MMT – Na	—	—	7.2	12.57
MMT – C_{16}	n – hexadecylamin	95.5	3.9	23.70
MMT – di C_{18}	di (n - hexadecyl)amin	86.3	3.2	28.78
MMT – tri C_{16}	tri (n - hexadecyl)amin	78.7	2.9	31.09

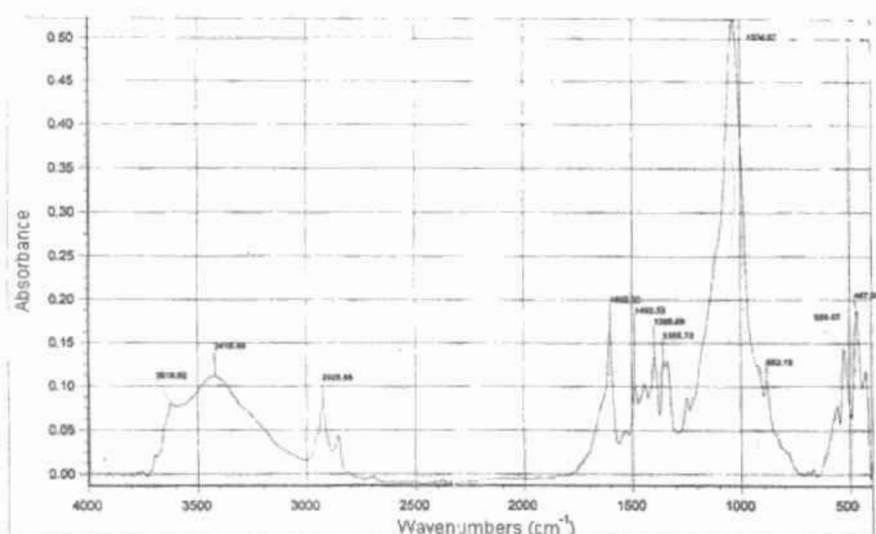
II.3.3. Nghiên cứu cấu trúc nano clay hữu cơ bằng phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại là phương pháp nhanh nhạy để có thể nghiên cứu cấu trúc nano clay hữu cơ. Chúng tôi tiến hành chụp phổ hồng ngoại mẫu clay nguyên và mẫu nano clay hữu cơ trên máy FT-IR . Kết quả cho thấy như hình 2.13. ở hình 2.13a là phổ hấp thụ hồng ngoại của clay - Bentonit Thuận Hải đã tinh chế. Trên phổ ta thấy đám phổ 3418-3618cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm - OH trong mạng tinh thể liên kết với các cation Al^{3+} với Mg^{2+}, Fe^{2+} trong nhóm bát diện. Cực đại phổ chuyển dịch về phía tần số cao hoặc thấp tùy thuộc vào hàm lượng cation Mg^{2+} hoặc Fe^{2+} thay thế ion Al^{3+} ở tâm bát diện. Dao động biến dạng của nhóm OH cũng được thấy ở vùng 550-560 cm^{-1} và cũng phụ thuộc vào hàm lượng Mg^{2+} thay thế ion Al^{3+} trong tâm bát diện. Nếu hàm lượng Mg^{2+} lớn thì phổ dịch chuyển phần tần số cao, còn hàm lượng Mg^{2+} nhỏ thì phổ dịch chuyển phần tần số thấp 520cm^{-1}. Phổ lớn nhất trong mẫu bentonit biểu diễn dao động hóa trị của liên kết Si-O trong tứ diện ở khoảng 900-1200cm^{-1}. Cực đại của phổ nằm ở 1035cm^{-1}. Cực đại của phổ có thể dịch chuyển về phần tần số thấp hoặc cao khi hàm lượng Al^{3+} thay thế ion Si^{4+} trong tứ diện tăng hay giảm.

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của nano clay hữu cơ ta thấy vẫn xuất hiện nhóm phổ ở vùng tần số 3413 đến 3618cm^{-1} và nhóm phổ ở 500cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng nhóm -OH trong mạng tinh thể bát diện, nhóm phổ ở vùng 1035cm^{-1} là dao động đặc trưng của liên kết Si - O trong tứ diện. Đồng thời thấy xuất hiện nhóm phổ ở 3 vùng tần số 2925cm^{-1} đặc trưng dao động của nhóm CH_3 của gốc thế alkyl. Nhóm phổ ở tần số 1200-1300cm^{-1} là dao động nhóm CH_2 trong alkyl và nhóm phổ ở tần số 1062cm^{-1} đặc trưng dao động của amit.



(a)



(b)

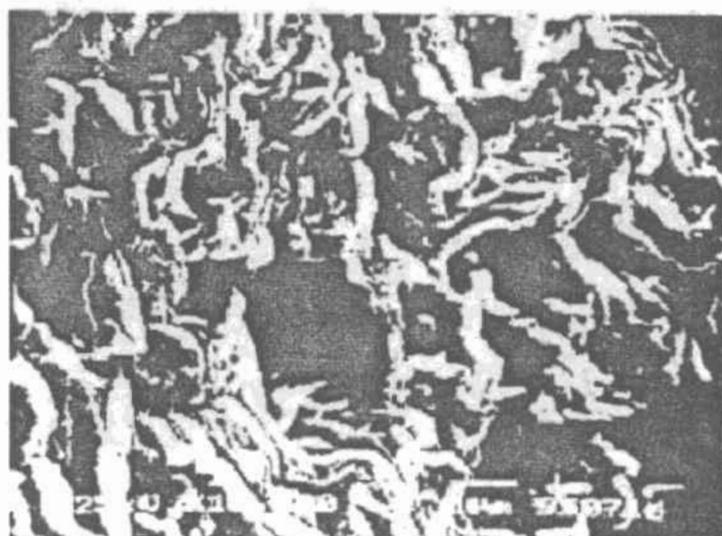
Hình 2.13. Phổ hồng ngoại của (a)-khoáng sét Thuận Hải đã tinh chế, (b)-nano clay hữu cơ

Bằng việc xác định phổ hồng ngoại của vật liệu clay - bentonit và nano clay hữu cơ ta đã chứng minh được sự hình thành nano clay hữu cơ từ phản ứng hữu cơ hóa clay.

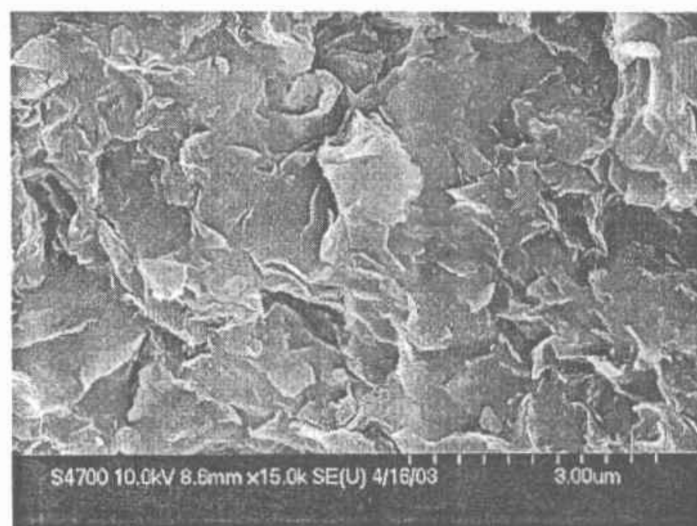
II.3.4. Nghiên cứu hình thái học của nano clay hữu cơ

Vật liệu nano clay hữu cơ lần đầu tiên được chế tạo với công nghệ hoàn thiện ở Việt Nam. Với công nghệ đạt được ta có thể chế tạo nhiều loại nano clay hữu cơ đáp ứng từng đối tượng nghiên cứu khoa học và ứng dụng vào các ngành kinh tế quốc dân. Với kết quả nghiên cứu khoa học và công nghệ về chế tạo vật liệu, việc nghiên cứu cấu trúc vật liệu nano clay qua phương pháp nhiễu xạ Rơnghen, phương pháp quang phổ hấp thụ hồng ngoại đã chứng minh cấu trúc nano clay hữu cơ. Để bổ sung cho việc chứng minh cấu trúc nano này, chúng tôi đã nghiên cứu hình thái học của vật liệu qua ảnh kính hiển vi điện tử quét.

Hình 2.14 là ảnh SEM của vật liệu khoáng sét Thuận Hải đã được tinh chế. Trong ảnh ta thấy các hạt MMT xếp thành nếp với kích thước đầu dò 3μm. Cũng kích thước này ở nano clay hữu cơ các hạt MMT trong clay dãn nở ra rất lớn chứng tỏ khoảng cách giữa các lớp được đẩy xa (ảnh chụp tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới - Trung tâm KHTN & CNQG).

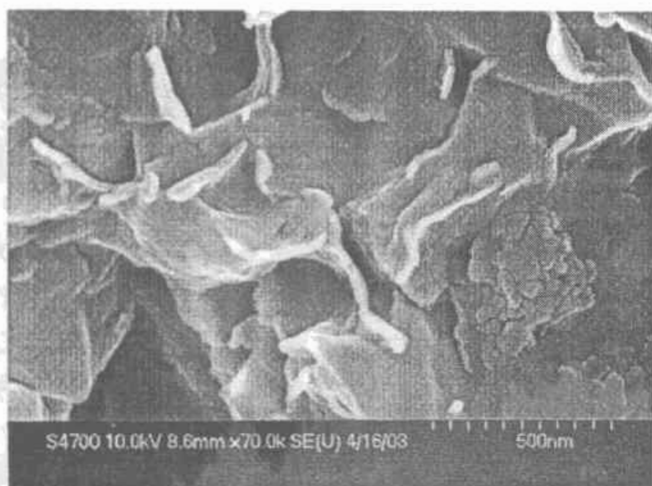


Hình 2.14. Ảnh SEM của Bentonit Thuận Hải đã tinh chế



Hình 2.15: Ảnh SEM của nano clay hữu cơ

Cũng những mẫu nano clay này được chụp ảnh SEM tại Viện Khoa học Kỹ thuật Hàn Quốc (Korea Institute of Science and Technology KIST) với độ phân giải cao hơn từ 30μm đến 500nm.



Hình 2.16. Ảnh SEM của mẫu nano clay hữu cơ

Với độ phân giải cao ta thấy các lớp clay sắp xếp xen kẽ bởi những hợp chất hữu cơ. Một chứng minh rất thú vị cấu trúc nano của vật liệu nano clay hữu cơ.

Những nano clay hữu cơ do chúng tôi chế tạo có khả năng phân tán cao trong môi trường hữu cơ polyme. Chúng ta sẽ đề cập đến kết quả này ở phần sau.

II.3.5. Nghiên cứu tính chất ưa dầu của nano clay hữu cơ

Để xác định khả năng ưa dầu của vật liệu nano clay hữu cơ, chúng tôi đã đo độ hấp thụ nước của vật liệu. Độ hấp thụ nước của vật liệu càng cao thì tính ưa dầu thấp và ngược lại nếu độ hấp thụ nước thấp thì tính ưa dầu cao có nghĩa là khả năng phân tán và tương hợp trong polyme hữu cơ tốt. Độ hấp thụ nước của nano clay hữu cơ được nghiên cứu bằng phương pháp xác định trọng lượng của mẫu vật khi được sấy khô ở 80^{0}C trong 12 giờ trong chân không và trọng lượng của mẫu vật trong không khí bão hoà hơi nước với thời gian 24 giờ. Hiệu suất hấp thụ nước được tính theo công thức:

$$\chi = \frac{m_s - m_v}{m_i} \times 100\%$$

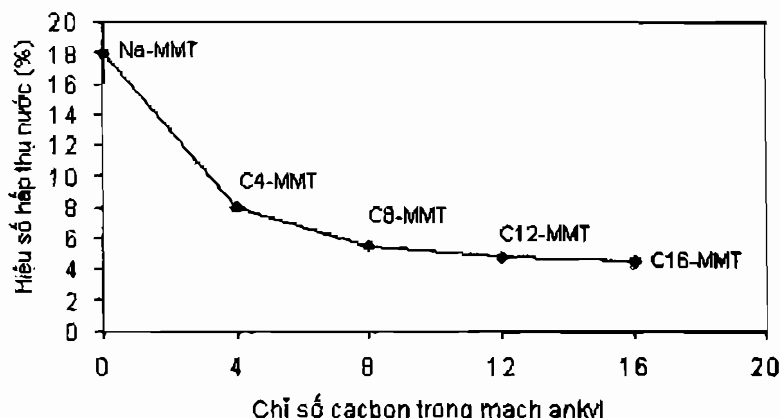
Với m_S: Trọng lượng mẫu vật khi hút nước

m_V: Trọng lượng mẫu vật khi sấy khô

Để xác định khả năng phân tán vào tương hợp tốt trong polyme chúng tôi đã tiến hành xác định tính ưa dầu của một loạt các hợp chất nano clay hữu cơ nhận được từ phản ứng hữu cơ hóa clay qua các hợp chất alkyl amoni có mạch R với số cacbon khác nhau và số lượng gốc alkyl (mono, di, trialkyl) trong hợp chất hữu cơ amoni.

II.3.5.1. Sự phụ thuộc hiệu số hấp thụ nước với số lượng cacbon trong gốc thế alkyl

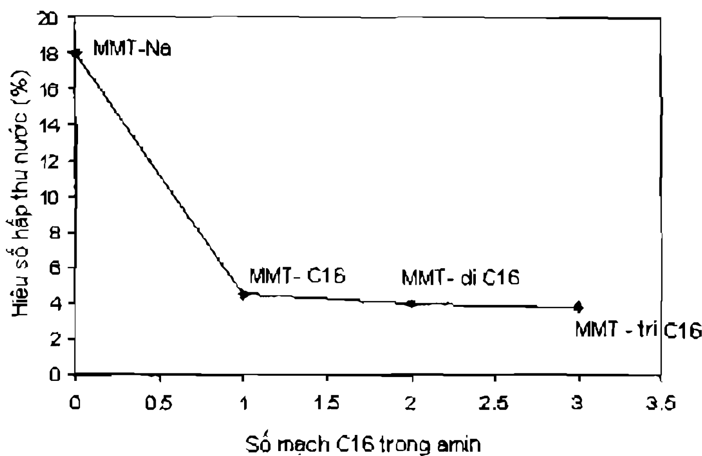
Kết quả như hình 2.17, ta thấy hiệu số hấp thụ nước của nano clay hữu cơ phụ thuộc vào độ dài của mạch cacbon. Số lượng cacbon trong gốc alkyl càng lớn thì hiệu số hấp thụ nước càng thấp. Hệ số hấp thụ nước của clay MMT- Na là lớn nhất và hệ số này xuống thấp khi alkyl có số lượng cacbon là 8C. Từ số lượng 8 cacbon đến số cacbon 16 thì hiệu số hấp thụ nước có thấp đi nhưng không lớn lắm.



Hình 2.17. Tính chất hấp thụ nước của MMT-R với số cacbon khác nhau

II.3.5.2. Sự phụ thuộc của hiệu số hấp thụ nước của nano clay hữu cơ vào số lượng nhóm thế alkyl

Hình 2.18 là kết quả nghiên cứu quan hệ giữa hiệu số hấp thụ nước nano clay hữu cơ với số lượng nhóm thế cacbon trong nhóm thế alkyl amoni kết quả cho thấy số lượng nhóm thế càng nhiều (trialkyl) thì hiệu số hấp thụ nước giảm nhưng không lớn lắm và khả năng khuếch tán và tổng hợp polyme càng cao.

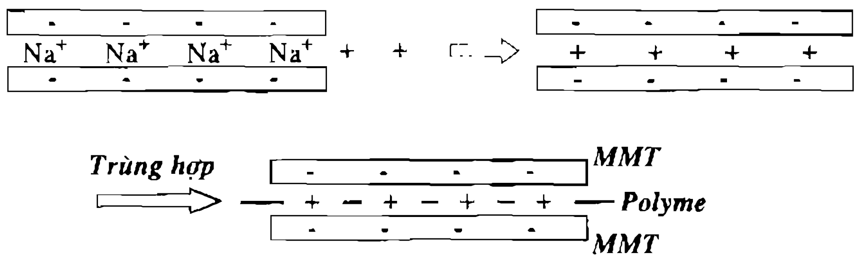


Hình 2.18. Tính chất hấp thụ nước của MMT- nC16 (n = 1, 2, 3)

III. Giới thiệu về Polyme clay/ nanocomposit

Như đã trình bày ở phần trên, vật liệu nano clay hữu cơ chế tạo theo tại phòng thí nghiệm háo học nano, viện hóa học, Viện khoa học và công nghệ việt nam, có khả năng dễ phân ly nano trong các hợp chất polyme nền tạo thành nanocomposit. Những vật liệu dạng này hiện tại đang được các phòng thí nghiệm trên thế giới nghiên cứu và chế tạo. Những tính chất đặc biệt của cấu trúc nanocomposit được ứng dụng chế tạo các vật liệu chức năng đặc biệt như khả năng chống cháy, làm việc ở môi trường và điều kiện khắc nghiệt như nhiệt độ cao, áp suất lớn, trong chân không, trong hàng không, vũ trụ, ngoài biển cả, trên sa mạc...

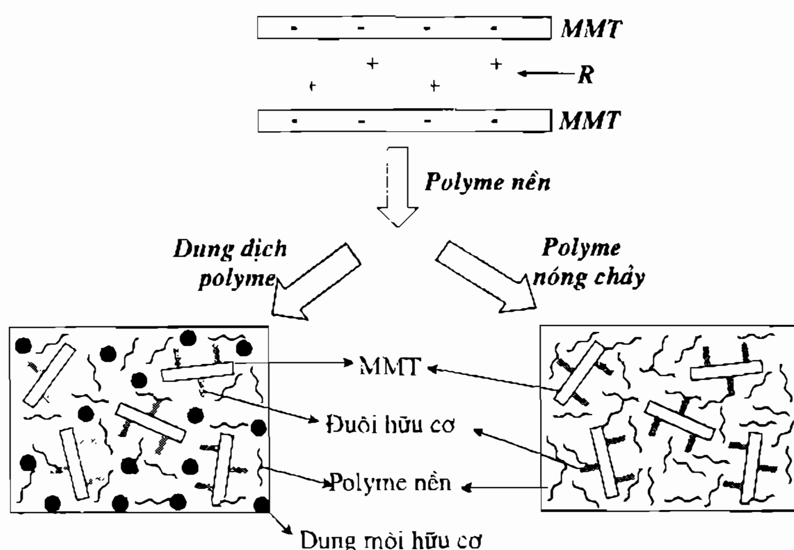
Thông thường vật liệu nanocomposit được chia thành hai loại vật liệu là loại vật liệu nanocomposit xen lớp và loại vật liệu nanocoposit khuyếch tán nano theo sơ đồ sau:



Hình 2.19.Vật liệu clay nanocomposit dạng xen lớp (Intercalated nanocomposite)

Như ta thấy trên hình 2.19, vật liệu clay nanocomposit dạng ken giữa là loại vật liệu khi ta cho các polyme ken trong khoảng giữa hai lớp MMT. Tiêu biểu của loại vật liệu này như ta đã nghiên cứu ở phần trên là các vật liệu conducting polyme. Những conducting polyme này được hình thành bằng quá trình xâm nhập các monome vào trong khoảng trống các lớp MMT bằng phản ứng trao đổi cation.

Vật liệu nano clay composit dạng khuyếch tán nano (expoliated nanocomposit) là dạng vật liệu các hạt nano clay hữu cơ, như hạt nano clay hữu cơ KC.02.07, khuếch tán đều trong polyme nền. Công nghệ chế tạo vật liệu nano clay composit dạng khuếch tán nano này tiến hành theo hình sau:



Hình 2.20. Sơ đồ chế tạo vật liệu nano clay composit dạng khuếch tán nano.

Những sản phẩm tiêu biểu dạng khuếch tán nano này đã được những phòng thí nghiệm trên thế giới nghiên cứu chế tạo và ứng dụng. Những vật liệu do một số hãng trên thế giới đã đưa vào ứng dụng như trường đại học Delaware do nhóm của giáo sư Blamstem. Nhóm giáo sư người Nhật Sakamoto đã thành công trong việc chế tạo nano clay polyarylinitul, polyamit. Viện KIST Hàn Quốc do giáo sư Choe chế tạo clay epoxy nanocoposit. Đặc biệt là năm 1987 hãng TOYOTA CRDL đã chế tạo vật liệu nano clay/ polyamit và đưa vào ứng dụng. Bằng phương pháp nóng chảy giáo sư Giannelis ở đại học Cornell chế tạo polystyren/ clay nanocomposit. Bảng 2.9 dưới đây giới thiệu tình hình nghiên cứu vật liệu clay nanocoposit ở một số phòng thí nghiệm trên thế giới.

Bảng 2.9. Các kết quả khoa học trên thế giới về vật liệu nanocomposit từ clay nano hữu cơ và polyme.

Năm	Tác giả	Nội dung	Đặc tính
1963	D.J.Greenland	PVA xen trong các lớp MMT bằng phương pháp dung dịch	IS* = 5,2A^0
1965	A. Blumstein (U. of Delaware)	Trùng hợp PMMA xen kẽ trong các lớp MMT	IS = 7,6A^0
1973	B.W. Francis (Oak Ridge)	PVP xen trong các lớp MMT bằng phương pháp dung dịch	IS = 20A^0
1974	K.K. Parikh (Lowell)	Trùng hợp PAN xen kẽ trong các MMT	IS = 9,6A^0
1976	T. Sakamoto	Trùng hợp polyamide sử dụng caprolactam và 6-amino caproic axit trong các lớp MMT	IS = 13,1A^0
1981	H.Takahara (Waseda Univ.)	Trùng hợp polystyrene trong các lớp MMT dùng chất stearyltrimethyl amonium làm tác nhân hữu cơ hóa	IS = ~2,2A^0
1987	O.Kamigaito (Toyota)	Polyamide nanocomposit trùng hợp từ caprolactam và 12-aminolauric acid trong các lớp MMT	IS = 51~210A^0
1988	C.Kato (Waseda Univ.)	Trùng hợp PAN xen trong các lớp cao lanh (Kao-PAN)	IS = 7,1A^0
1993	E.P.Giannelis (Cornell Univ.)	Cho polystyrene nóng chảy xen kẽ trong các lớp MMT sử dụng dioctadecyldimethyl amonium ion làm tác nhân hữu cơ hóa	IS = ~2,2A^0 Trọng lượng 35.000 đến 400.000 trong 25h ở 165^{0}C
1994	E.P.Giannelis (Cornell Univ.)	Tạo nanocomposit từ các ankyl amonium mạch dài (n>=12) làm chất hữu cơ hóa	Từng bước đóng rắn Phân tán
1994	T.J.Pinavaia (M.S.U)	Tạo nanocomposit từ MMT-Epoxy sử dụng ankyl amonium mạch ngắn làm chất hữu cơ hóa	Phương pháp nhúng chìm hệ Thời gian Phân tán
1996	E.P.Giannelis (Corrnell Univ.)	Nanocomposit từ MMT-polycaprolactone sử dụng aminododecanoic acid làm tác nhân hữu cơ hóa	Phân tán
1996	C.Deterllier (U. of Ottawa)	Chế tạo nanocomposit từ cao lanh- PEG bằng phương pháp nóng chảy PEG	IS=4,0A^0 trọng lượng 1000 đến 3400
1997	O.Kamigaito (Toyota)	Chế tạo nanocomposit từ MMT-PP bằng phương pháp hỗn hợp	Phương pháp cơ lý đặc biệt

Bảng 2.10 liệt kê các sản phẩm clay polyme nanocomposit tiêu biểu mà các hãng lớn trên thế giới đã sản xuất và ứng dụng. Trong các sản

phẩm clay polyme nanocomposit được ứng dụng tiêu biểu như ứng dụng trong nghành chế tạo ôtô của hãng TOYOTA, ứng dụng chế tạo vật liệu cao su, vật liệu sơn bảo vệ.

Bảng 2.10. Các sản phẩm clay polymenanocomposit tiêu biểu

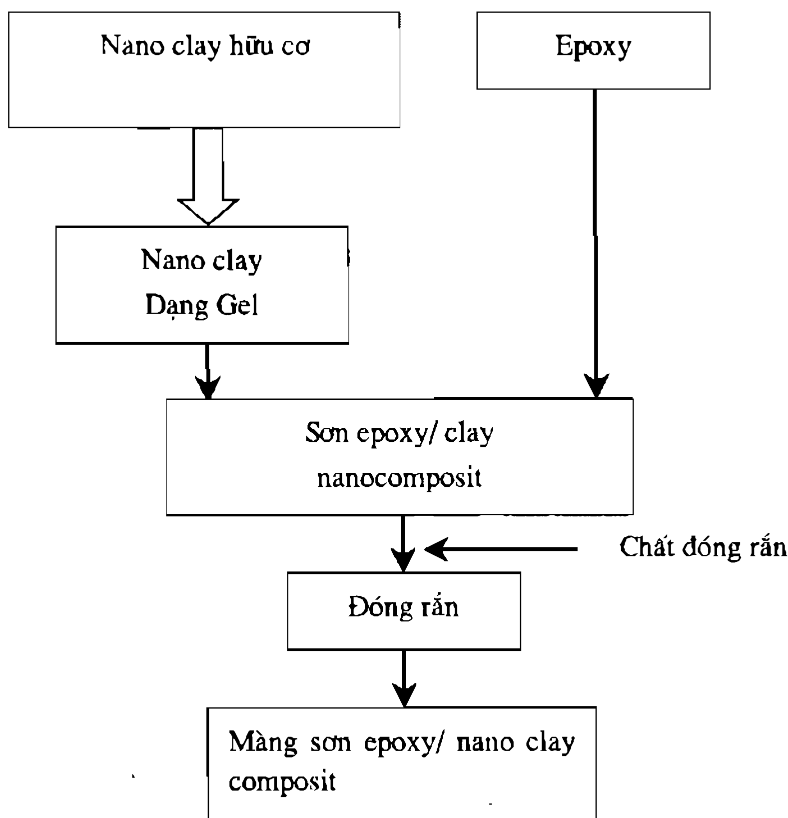
Các hãng	Địa chỉ	Dạng polyme	Vai trò
Toyota Central R&D Lab Inc.	Nakakute, Aichi Japan	Nylon 6	Phát triển công nghệ cơ bản, không sử dụng dòng các nanocomposit
Ube Industries	Ube City, Japan	Nylon 6, nylon 66, nylon 12	Đầu tiên hãng Toyota đăng ký phát minh các hợp chất của nylon 6 để sử dụng trong công nghệ chế tạo các linh kiện ôtô
Nanocor	Arlington Heights IL	Trọng điểm là nylon, polyester, PP nhưng không giới hạn	Nanocor đã tạo nên và phát triển công nghệ nanocomposit. Hãng Toyota không còn chiếm độc quyền về sản phẩm này
Dow Chemical	Midland, MI	Không trên danh nghĩa	Tham gia với Magna International trong việc nghiên cứu các nanocomposit sử dụng trong việc chế tạo ôtô
ICI polyester	Middlesborough England	Polyester	Các sản phẩm màng film trong suốt phủ ngoài bằng nanocomposit
Ford Motor	Dearborn, MI	Polypropylene	ứng dụng vật liệu nanocomposit trong công nghệ ô tô ở nội địa và ngoài nước.
Allied Signal	Dearborn, MI	Nylon 6	Nắm các bằng sáng chế về vật liệu nanocomposit
Solutia Inc.	St. Luis, MO	Nylon 6, 66 và các copolyme	Công ty đã phát triển công nghệ và ứng dụng vào công nghệ sản xuất ô tô
Claytec	Lansing, MI	Epoxy	Khởi đầu bởi giáo sư tại trường đại học Michigan. Thương mại hóa vật liệu từ epoxy và đưa vào sử dụng
DuPont	Wilmington, DE	Các Flouropolyme	Nắm các patent, mục tiêu là sử dụng nanocomposit như vật liệu sơn phủ
Industrial Technology Research Institute	Taipei, Taiwan	Polyme dẫn, polystyrene và polyester	Tìm kiếm các hợp chất cải thiện hậu quả của sự tĩnh điện, tính chất cơ học

IV. Epoxy clay nanocomposit.

IV.1. Chế tạo vật liệu. Chế tạo theo sơ đồ công nghệ hình 2.21

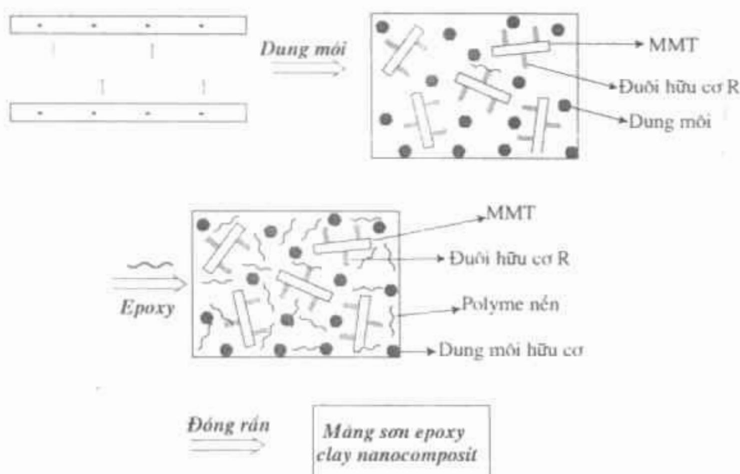
Vật liệu epoxy clay nanocomposit đã được nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới nghiên cứu chế tạo. Epoxy sử dụng trong trường hợp này là epoxy epikot của Mỹ, chất đóng rắn là loại polyamin của Đài Loan. Bằng nghiên cứu tính chất của vật liệu nanocomposit qua nhiễu xạ Rơnghen (XRD), nghiên cứu tính bền nhiệt qua phân tích nhiệt vi sai, nghiên cứu hình thái học bằng kính hiển vi điện tử quét SEM, kính hiển vi hấp thụ nguyên tử AFM và hiển vi điện tử truyền qua TEM. Với kết quả nghiên cứu ta thấy cấu trúc nano của lớp MMT khuyếch tán đều trong epoxy nền. Bằng kết quả nghiên cứu nhiệt vi sai DTA ta thấy khả năng bền nhiệt của epoxy tăng lên rõ rệt từ 360^{0}C epoxy thông thường lên đến 420^{0}C epoxy-clay nanocomposit.

Công nghệ chế tạo:



Hình 2.21. Sơ đồ công nghệ chế tạo sơn epoxy/ clay nanocomposit

Cơ chế quá trình tạo sản phẩm epoxy nanocomposit được trình bày trong hình 2.22.



Hình 2.22. Quá trình tạo sản phẩm epoxy nanocomposit

Với công nghệ chế tạo vật liệu epoxy clay nanocomposit chúng ta có thể chế tạo được các sản phẩm như:

- Sản phẩm sơn phủ
- Sản phẩm khuôn đúc

Với mục đích nghiên cứu thử nghiệm chế tạo vật liệu polyme nanocomposit theo công nghệ dung dịch, chúng tôi đã tiến hành chế tạo nhiều lần và theo các tài liệu công bố của thế giới. Sản phẩm epoxy clay nanocomposit có khả năng phân tán nano tốt nhất là không dưới 5%.

Chúng tôi đã chế tạo sản phẩm epoxy clay nanocomposit với hàm lượng nano clay hữu cơ là 4% với quy mô phòng thí nghiệm. Theo công nghệ này chúng ta có thể chế tạo với lượng lớn epoxy clay nanocomposit.

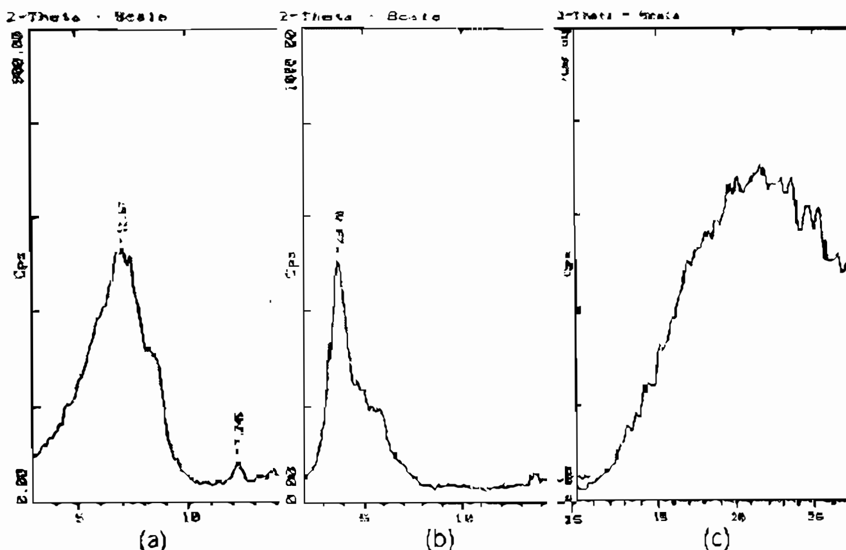
Để nghiên cứu tính chất của sản phẩm, chúng tôi đã chế tạo mẫu bằng phủ màng epoxy lên đế thủy tinh hoặc đổ khuôn đóng rắn. Những mẫu này được nghiên cứu cấu trúc và tính chất.

IV.2. Nghiên cứu cấu trúc và tính chất của vật liệu

IV.2.1. Nghiên cứu cấu trúc nano của epoxy clay nanocomposit bằng nhiễu xạ Rơnghen

Bằng kết quả nghiên cứu nhiễu xạ Rơnghen như hình 4.23a là phổ nhiễu xạ của clay tinh chế với cấu tạo MMT-Na ở góc quay 2θ là 5^0, với

khoảng cách d_{001} ta thấy pic đặc trưng cho giá trị dãn cách lớp tinh thể $d_{spacing}$ là 12,57A⁰. Trong phổ nhiễu xạ Ronghen của clay hữu cơ nano khoảng cách này là 28.78A⁰ (hình 4.23b) và kết quả nghiên cứu Ronghen của vật liệu epoxy clay nanocomposit như hình 4.23c. Ở góc quay 2θ tất cả các pic nhiễu xạ đều mất đi điều đó chứng tỏ các lớp MMT-R đã khuếch tán đều trong epoxy.

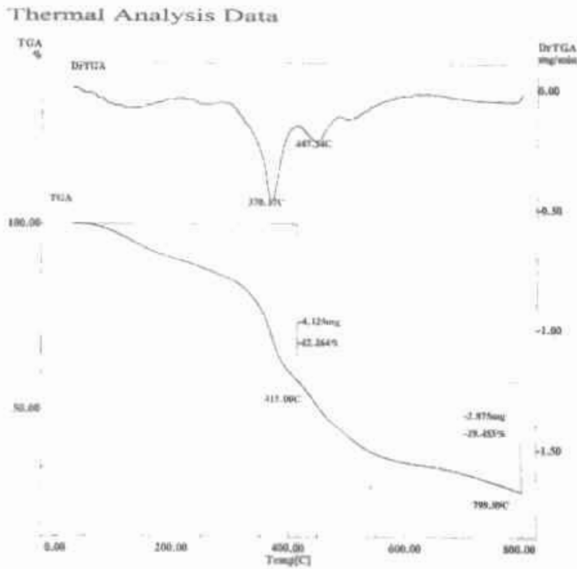


Hình 4.23. Phổ nhiễu xạ tia X (a)-Clay tinh chế, (b)-clay hữu cơ nano, (c)- epoxy clay nanocomposit

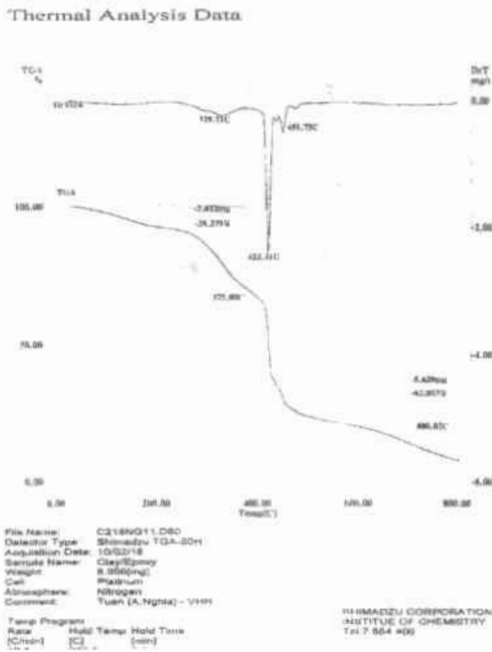
IV.2.2. Nghiên cứu tính chất nhiệt của epoxy clay nanocomposit

Phương pháp phân tích nhiệt dùng nghiên cứu biến đổi cấu trúc của vật liệu nanocomposit ba thành phần khi được nung nóng. Như chúng ta đã nghiên cứu tính chất nhiệt của vật liệu polyanilin/ clay nanocomposit ở phần trên, với giản đồ TGA cho ta biết quá trình loại nước trong cấu trúc tinh thể clay xảy ra ở khoảng 90~160°C và quá trình loại nước liên kết trong mạng tinh thể ở nhiệt độ 645°C. Trong giản đồ TGA của polyanilin quá trình phân hủy nhiệt xảy ra ở nhiệt độ 451°C, như vậy k hả năng chịu nhiệt của vật liệu lên trên 150°C và điều kiện làm việc tăng cao.

Hình 4.24 là giản đồ phân hủy nhiệt của epoxy thông thường không nanocomposit ta thấy nhiệt độ phân hủy ở 370°C đạt cực đại. Nhưng khi sử dụng vật liệu nanocomposit nhiệt độ phân hủy ở 422°C có nghĩa là tăng 50°C so với epoxy thông thường, điều này đã đưa khả năng làm việc lên nhiệt độ cao hơn epoxy thông thường là 50°C. Tức là đến khoảng 420°C.



Hình 4.24. Giản đồ phân hủy nhiệt TGA của epoxy



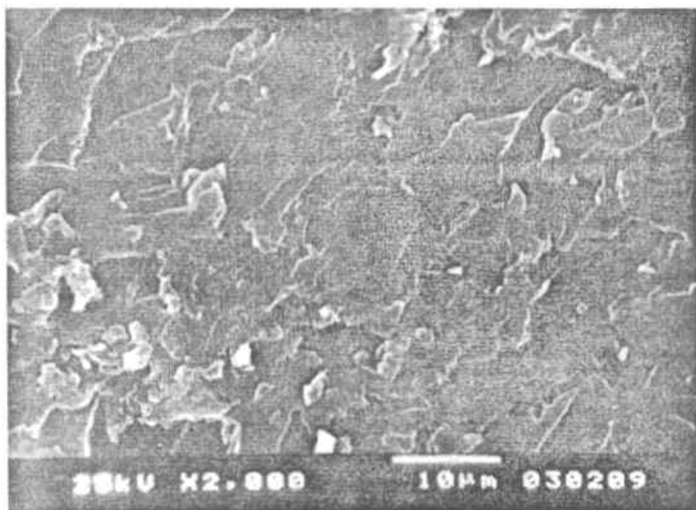
Hình 2.25. Giản đồ phân hủy nhiệt của vật liệu epoxy/ clay nanocomposit.

IV.2.3. Nghiên cứu hình thái học vật liệu epoxy/ clay nanocomposit.

Để chứng minh cấu trúc nano của vật liệu epoxy/ clay nanocomposit chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu cấu trúc bề mặt nano bằng kính hiển vi điện tử có đầu dò nano bao gồm nghiên cứu qua kính hiển vi điện tử quét (SEM), nghiên cứu qua kính hiển vi lực hấp thụ nguyên tử (AFM), và cuối cùng là nghiên cứu cấu trúc bằng kính hiển vi điện tử truyền qua.

Nghiên cứu hình thái học qua ảnh SEM

Mẫu epoxy/ clay nanocomposit được chụp kính hiển vi điện tử quét SEM tại Viện Khoa học và Công nghệ Hàn Quốc (KIST). Kết quả như hình 2.26.

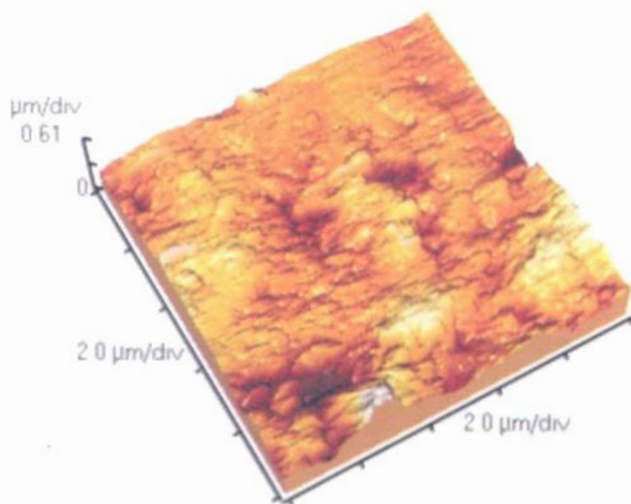


Hình 2.26. Ảnh SEM của epoxy/ clay nanocomposit

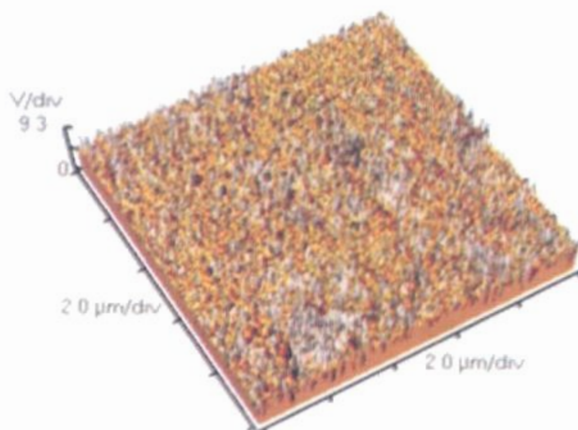
Ở hình 2.26 là ảnh SEM của epoxy/ clay nanocomposit với độ phân giải 10µm ta thấy các thanh nano hữu cơ phân bố đều trong composit.

Nghiên cứu hình thái học qua kính hiển vi điện tử lực nguyên tử (AFM).

Bằng kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) ta có thể nghiên cứu cấu trúc bề mặt nano của vật liệu trong không gian ba chiều. Chúng tôi đã tiến hành chụp ảnh của vật liệu tại trường đại học Pohang Hàn Quốc. Mẫu được nghiền thành bột nhỏ, sau đó ép viên tạo bề mặt phẳng. Máy đo là máy Autoprobe CP Research của hãng TM Thermo Microscopes. Đo với chế độ Contact Mode, sử dụng Tip Ultralever UL 20A tần số quét 1Hz. Kết quả như hình 2.27.



Hình 2.27. Ảnh AFMcấu trúc bề mặt nano của vật liệu epoxy/ clay nanocomposit trong không gian ba chiều



Hình 2.28. Ảnh LFM 3D của epoxy/ clay nanocomposit

Bằng phép đo LFM (Lateral Force Microscope) ta có thể thấy những thanh nano hữu cơ phân bố đều trên bề mặt của mẫu epoxy/ clay nanocomposit

Ở hình 2.28 là ảnh chiếu bề mặt ta thấy rõ những thanh clay phân bố đều trên bề mặt. Tuy nhiên theo công nghệ chế tạo chưa tốt nên có những chỗ tập trung nhiều clay, có chỗ ít. Ảnh 2.28 là ảnh chiếu đứng của mẫu vật, ta thấy các lớp clay nano hữu cơ phân tán đều trên bề mặt vật liệu.

Nghiên cứu hình thái học qua ảnh TEM

Bằng ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua đầu dò nano ta có thể thấy hình ảnh vật liệu composit với sự phân bố đồng đều trên các hạt nano. ảnh TEM của mẫu epoxy/ clay nanocomposit được tiến hành chụp tại trường Đại học Công nghệ Pohang Hàn Quốc (POSTECH). chụp TEM. Máy Hitachi 7600 các thông số hiện trên hình...

Trên hình 2.29 ta thấy rất rõ các thanh clay nano phân bố đều trong epoxy.



Hình 2.29. Ảnh TEM của epoxy/ clay nanocomposit.

Với kết quả nghiên cứu hình thái học của vật liệu ta thấy vật liệu epoxy có các thanh clay hữu cơ phân bố đều trong mẫu.

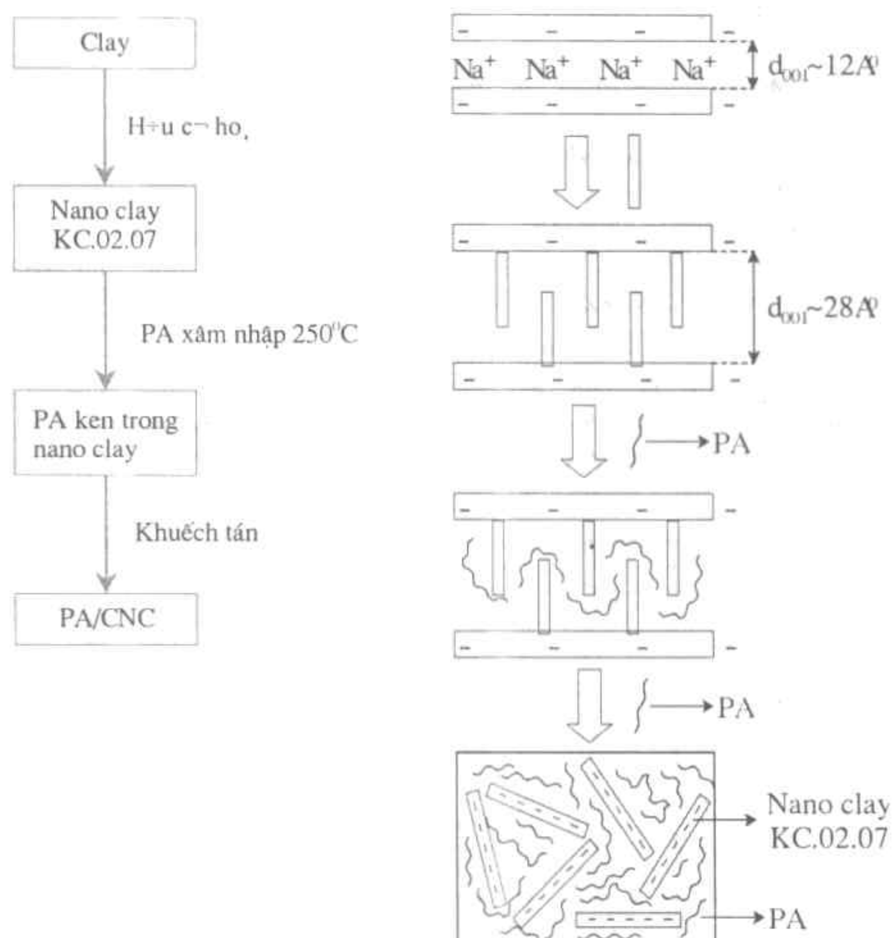
V. Chế tạo và nghiên cứu tính chất của polyamit/ clay nanocomposit

V.1. Mở đầu:

Trong những năm gần đây, bằng công nghệ nano người ta đã chế tạo ra một số vật liệu nanocomposit có tính năng cơ lý tốt, tính chịu nhiệt và bền môi trường cao. Một trong những vật liệu đó là vật liệu polyamit/ clay nanocomposit. Vật liệu tổ hợp nano polyamit/ clay nanocomposit (PACNC) lần đầu được hãng Toyota nghiên cứu ứng dụng cùng công nghiệp ôtô. So với vật liệu composit thông thường vật liệu PACNC có độ bền kéo đứt, độ biến dạng tăng, khả năng chịu nhiệt cao. Vật liệu nano này đã được hãng Toyota ứng dụng chế tạo một số thiết bị quan trọng trong ôtô.

V.2. Chế tạo vật liệu

Công nghệ chế tạo vật liệu polyamit/ clay nanocomposit theo phương pháp khuếch tán nóng chảy là một trong những công nghệ được dùng nhiều để chế tạo nanocomposit. Quy trình công nghệ được trình bày theo sơ đồ sau:



Hình 2.30. Sơ đồ công nghệ chế tạo polyamit/ nano clay composit.

Các mẫu thử nghiệm được tiến hành ở 250°C, tốc độ quay trục trong khoảng trộn 50 vòng/ phút. Hỗn hợp phản ứng được lưu trong khoang trộn 5 phút, sau đó được ép thành tấm, rồi mang đi đo tính năng cơ lý. Khối lương mỗi mẫu thử nghiệm là 50g. Quá trình trộn khuyếch tán thực hiện trên máy trộn Haake của CHLB Đức.

Các mẫu được chế tạo theo tỷ lệ thành phần thay đổi giữa PA và nano clay ,kết quả như bảng 2.11.

Bảng 2.11. Ký hiệu các mẫu thử nghiệm.

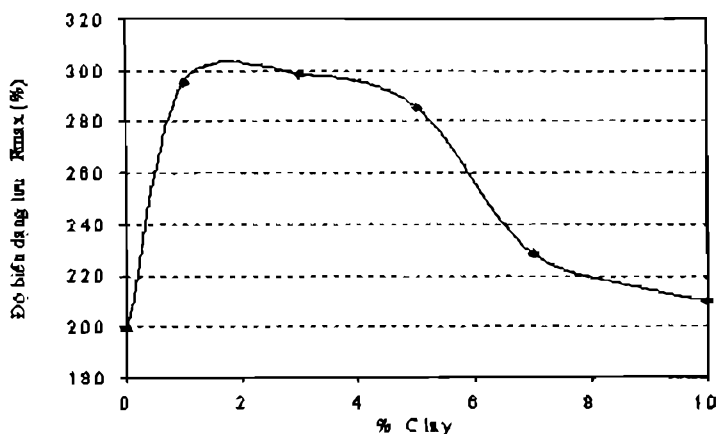
Ký hiệu mẫu	N_0	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5
Tỷ lệ % PA	100	99	97	95	93	90
Tỷ lệ nano clay KC 02-07	0	1	3	5	7	10

V.3. Tính chất của polyamit/ clay nanocomposit

Vật liệu polyamit (nylon 6)/ clay nanocomposit nhận được theo công nghệ khuyếch tán nóng chảy ở trên được nghiên cứu tính năng cơ lý bằng những thiết bị khoa học:

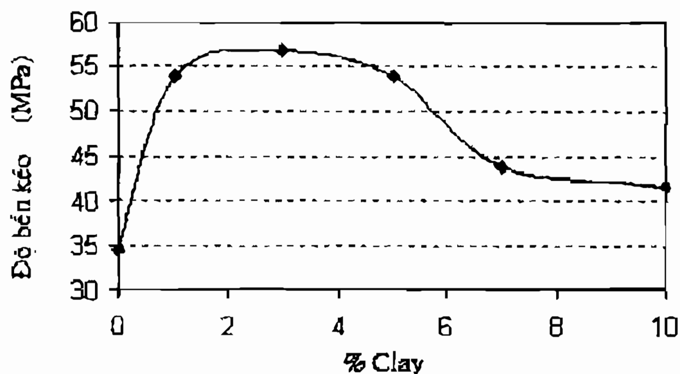
- Máy đo độ kéo, độ biến dạng, độ dãn tương đối được tiến hành trên máy Zwickz 2.5 của CHLB Đức
- Đo độ cứng bằng thiết bị Zwick CHLB Đức.

Kết quả nhận được như bảng 2.11. Ta thấy khi hàm lượng nano clay tăng thì độ biến dạng lưu cũng tăng. Độ biến dạng này đạt cực đại ở mẫu N_2. Khi hàm lượng nano clay tăng lên, gia trị biến dạng lưu giảm xuống như hình 4.31.



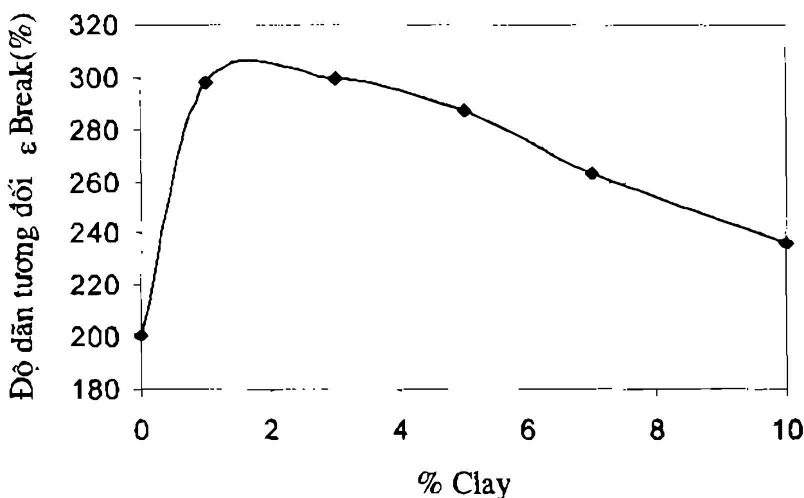
Hình 2.31. Ảnh hưởng của tỷ lệ clay nano trong thành phần PA đến độ biến dạng lưu εF_{max}(%).

Tương tự như kết quả độ biến dạng εω, độ bền kéo δ và độ dãn tương đối ε Break của vật liệu cũng thay đổi theo hàm lượng của nano clay. Kết quả thí nghiệm cho thấy độ bền kéo đất đạt cao nhất ở mẫu N_2 tức là ở mẫu có hàm lượng nano clay là 3%, như hình 2.32.



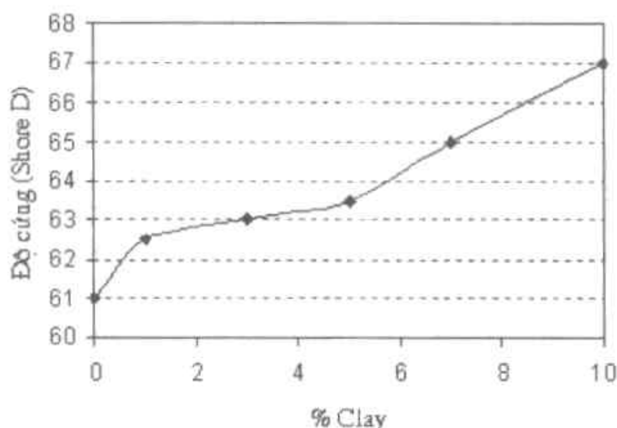
Hình 2.32. Ảnh hưởng của tỷ lệ % nano clay đến độ bền kéo δ (MPa).

Kết quả thí nghiệm cũng cho thấy độ dãn-hữu cơ tương đối ε của vật liệu cũng phụ thuộc vào hàm lượng nano clay trong PA. Độ dãn tương đối đạt cao nhất ở mẫu N_2 tức là hàm lượng nano clay ở mức 3% như hình 2.33.

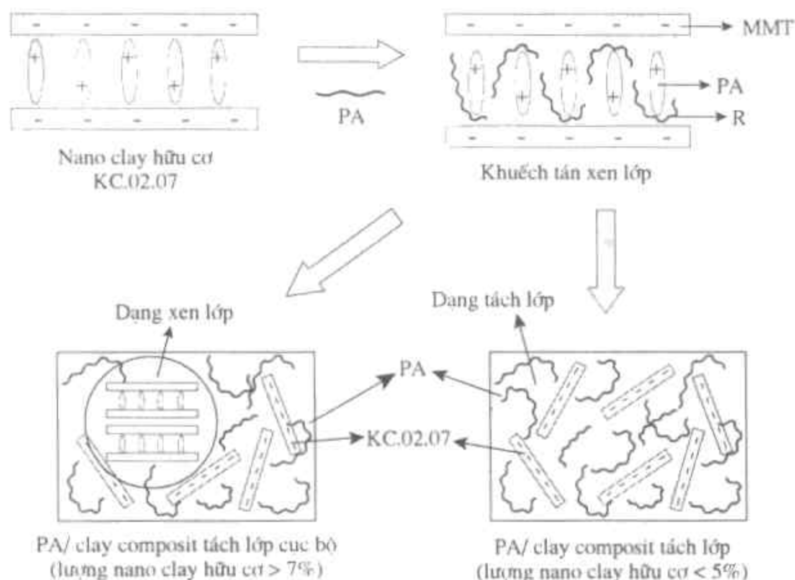


Hình 2.33. Ảnh hưởng của tỷ lệ % nanoclay đến độ dãn tương đối ε break (%)

Khác với các kết quả trên, độ cứng của vật liệu tăng lên theo hàm lượng của nano clay trong mẫu vật. Hình 2.34 là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc độ cứng vào hàm lượng nano clay



Hình 2.34. Ảnh hưởng của tỷ lệ % nano clay đến độ cứng(Shore D)

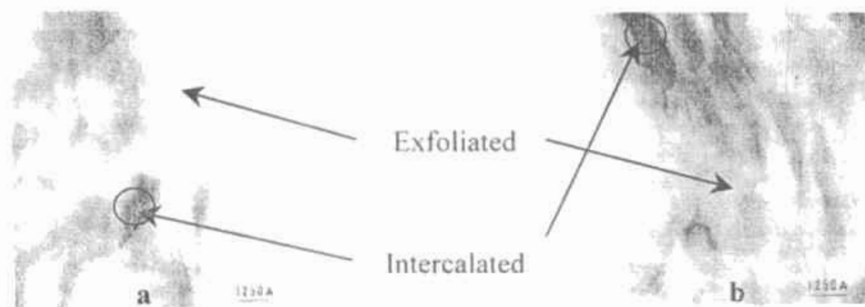


Hình 2.35. Sơ đồ hình thành vật liệu polyamit/ clay nanocomposit.

Kết quả trên cũng trùng với một số tài liệu của hãng Toyota khi nghiên cứu về polyamit/ clay nanocomposit.

Giải thích hiện tượng này ta có thể dựa vào công nghệ chế tạo vật liệu nano ở trên. Với công nghệ trộn hợp nóng chảy và máy của CHLB Đức thì ở nhiệt độ 250°C, khi trộn nano clay với tỷ lệ từ 1 ~ 5% thì khả năng khuếch tán cỡ nano đều nano clay trong PA. Khi tăng hàm lượng nano clay lên ta thấy có từng bộ phận không phân tán nano mà là khuếch tán

theo trộn hợp composit thông thường, chính vì vậy tính chất của vật liệu thay đổi. Ở những mẫu có hàm lượng nano clay thấp (dưới 5%) sự khuếch tán nano đã mang lại tính chất ưu việt như độ biến dạng lưu, độ bền kéo, độ dãn tương đối.



Hình 2.36a,b. Ảnh TEM của PA/ clay nanocomposit

Bằng nghiên cứu hình thái học ta có thể chứng minh điều này. Ở hình 4.36a là ảnh TEM của mẫu vật liệu 5% nanoclay ta thấy các thanh nanoclay phân bố đều trong PA. Nhưng ở hình 2.36b, khi hàm lượng nano clay tăng lên 10% ta thấy vật liệu có chỗ khuếch tán nano, có nơi ở trạng thái co cụm với nhiều lớp nano clay. Chính vì nguyên nhân này mà tính chất hóa lý thay đổi?

Phần V

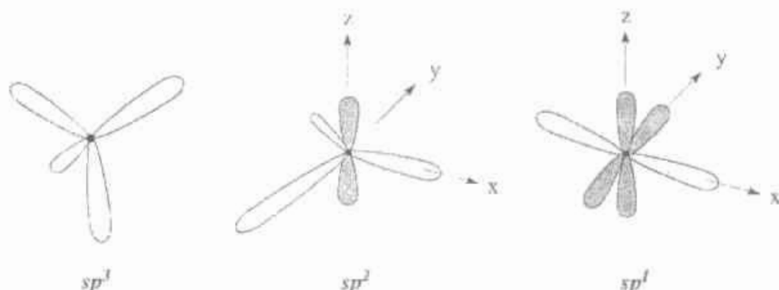
CACBON CẤU TRÚC NANO VÀ SỢI NANO

Chương 1

CACBON CẤU TRÚC NANO

I. Tổng quan về cacbon cấu trúc Nano

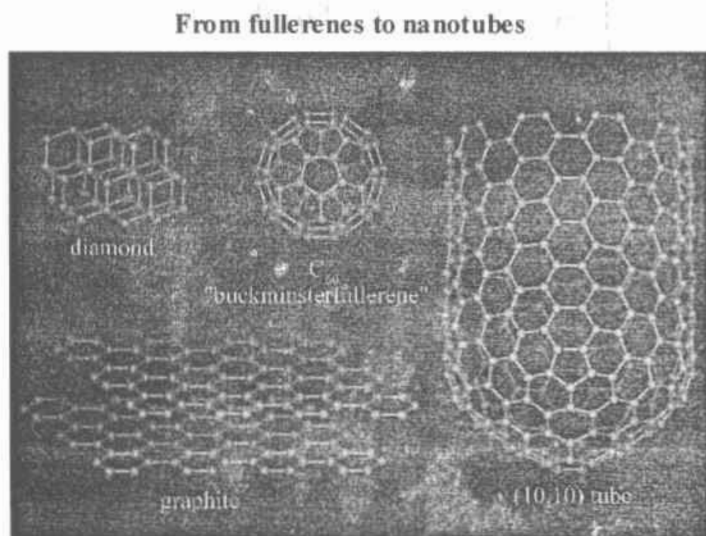
Cacbon là một nguyên tố đặc biệt. Nó có thể tồn tại bền vững ở nhiều trạng thái khác nhau từ dạng 3 chiều bán dẫn, đến dạng 2 chiều bán kim loại graphit, đến dạng 1 chiều dẫn và bán dẫn của ống cacbon nano và cuối cùng đến dạng vô định hình. Sự khác nhau giữa các trạng thái của cacbon nằm ở trạng thái lai tạo orbital điện tử của nguyên tử cacbon. Trong bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học của Mendeleep, cacbon chiếm vị trí thứ 6. Mỗi nguyên tử cacbon có 6 điện tử và có cấu hình điện tử như sau: 1s 2s 2p. Do sự khác biệt về mức năng lượng giữa lớp orbital 2s và 2p là rất nhỏ so với liên kết hóa học cho nên các điện tử ở orbital 2s có thể lai hóa với các điện tử của orbital 2p để tạo ra các orbital có cùng mức năng lượng trung bình. Ở nguyên tố cacbon có thể tồn tại 3 dạng lai hóa orbital sp, sp2 và sp3 trong khi các nguyên tố khác cùng nhóm 4 (Si và Ge) chỉ có lai hóa orbital sp3. Mỗi sự lai hóa orbital khác nhau sẽ dẫn đến cấu trúc khác nhau. Lai hóa orbital sp tạo ra cấu trúc thẳng, lai hóa sp2 tạo ra cấu trúc mặt phẳng và lai hóa sp3 tạo ra cấu trúc tứ diện (hình 1.1)



Hình 1.1. Phác hoạ lai hóa orbital sp1, sp2 và sp3 của nguyên tử cacbon. Phần không mầu thể hiện lực tương tác mạnh, phần có mầu thể hiện lực tương tác yếu.

Trong phần này các cấu trúc cacbon nano được tạo ra từ cấu trúc graphit sẽ được giới thiệu khái quát, hình 1.2; Các dang cấu trúc các bon.

From fullerenes to nanotubes



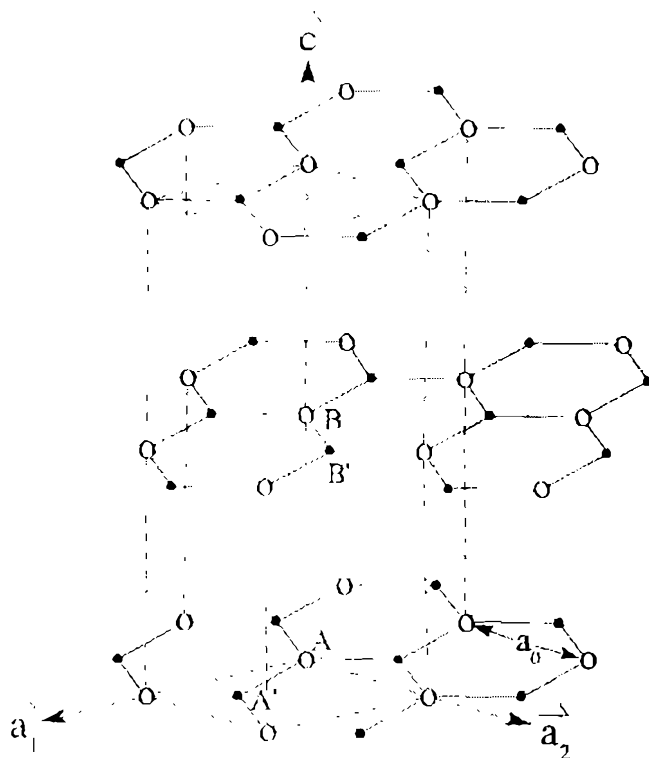
Hình1.2. Các dạng thù hình của các bon

I.1. Graphit

Graphit là một dạng thù hình của cacbon. Nó có cấu tạo nhiều lớp, trong đó liên kết giữa các nguyên tử cacbon là liên kết cộng hóa trị còn giữa các lớp là liên kết yếu Van der Waal. Trên cùng một lớp, các nguyên tử cacbon lai hóa sp2 tạo nên cấu trúc 6 cạnh đều và phẳng (hình 1.3).

Khoảng cách giữa hai nguyên tử cacbon cạnh nhau là 1,42 A^o, giữa 2 lớp là 3.35 A^o. Hai lớp A và B gần nhau bị lệch đi theo hướng của cạnh hình 6 cạnh ở lớp trên và nối với 3 nguyên tử vòng 6 cạnh ở lớp dưới. Như vậy, mạng lưới này tạo nên từ những lớp vòng 6 cacbon chồng lên nhau theo thứ tự loại 2 lớp AB, trong đó A, B ứng với cấu trúc cơ bản tế bào tinh thể 6 phương và mỗi tế bào tinh thể chứa 4 nguyên tử cacbon.

Do có cấu trúc lớp, graphit có tính chất mềm, dẫn điện tốt, hấp thụ ánh sáng mạnh và có tỷ trọng thấp (d = 2.22g/cm^3). Nó được sử dụng làm chất phụ gia cho các chất bôi trơn ở nhiệt độ cao.



Hình 1.3. Phác hoạ cấu trúc tinh thể của graphit

I.2. Cấu trúc cacbon nano dạng hình cầu

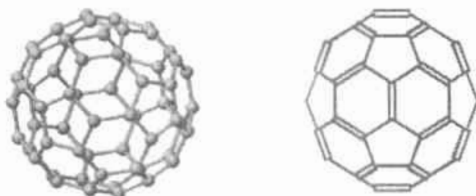
Ngoài 2 dạng thù hình đã được biết đến từ lâu của cacbon là diamant và graphit, gần đây người ta đặc biệt chú ý đến các dạng thù hình của những đám cacbon nhỏ (cluster) nhất là từ khi phát hiện ra cacbon không định hình của Kroto năm 1985, ống cacbon nano của Iijima năm 1991. Các cấu trúc cacbon nano hình cầu điển hình là than đen, cacbon không định hình C60, C70, cacbon củ hành và cacbon xốp. Than đen là một dạng thù hình của cacbon đã được biết đến từ lâu và có ứng dụng rộng rãi trong coong nghiệp như trong sản xuất săm lốp ôtô. Than đen có thể được sản xuất qua phương pháp khử hydro của hydrocacbon. Cấu trúc tinh thể micro của dạng than đen tổng hợp có kích thước 1000 A° và lớn hơn và cấu trúc qua xử lý nhiệt (nhiệt độ trên 3000°C) được nghiên cứu bằng phương pháp phổ nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử phân giải cao TEM hay kỹ thuật phổ Raman. Các nghiên cứu tia X mới nhất cho thấy than đen tổng hợp có cấu trúc gồm nhiều lớp nhỏ giống như của graphit. Trong đó, vị trí các nguyên tử cacbon có cùng vị trí tương đối như các

nguyên tử cacbon trong graphit. Một đặc điểm quan trọng của than đen là các lớp graphit được sắp xếp đồng tâm trong mỗi phân tử than đen. Khi than đen được xử lý ở nhiệt độ trên 3000°C trong khí trơ thì cấu trúc than đen chuyển sang dạng cấu trúc đa diện, rỗng, ở giữa có các lớp khung graphit xếp xoay quanh điểm xuất phát phát triển.

Cấu trúc cacbon nano không định hình C60, C70 được các nhà khoa học Kroto, Smalley phát hiện khi nghiên cứu tổng hợp cyanopolyme. Theo nhóm này thì C60 là một phân tử trong đó nguyên tử cacbon được xếp theo 12 vòng năm cạnh và 20 vòng 6 cạnh giống hình quả bóng (hình 1.4). Sau đó Krátcher và Hufman đã phát hiện ra rằng C60 và các dạng cacbon không định hình khác có thể sản xuất được ở khối lượng lớn khi ta dùng tia lửa điện hồ quang xoay chiều tác dụng lên hai điện cực graphit trong môi trường khí trơ.

Fullerene C60

- Most abundant carbon cage compound
- Closed shell structure, I_h symmetry : molecular "soccer-ball"
- Bond alternation
  5-6 bonds : 1.45 Å, single bond
  6-6 bonds : 1.38 Å, double bond, more reactive

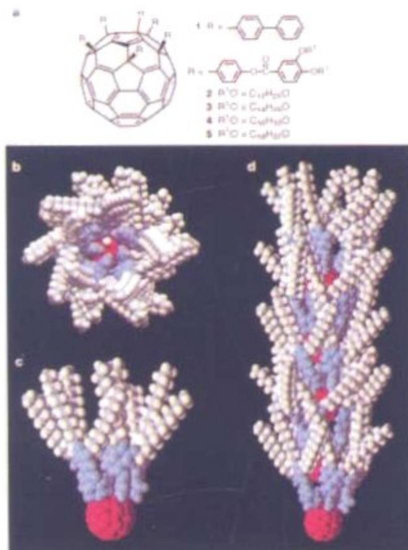


Hình1.4. Cấu trúc phân tử cacbon C60

Họ cũng phát hiện ra rằng C60 có thể tan trong các dung môi thơm như benzen, toluen và nhờ tính chất này có thể tách C60, C79 ra khỏi các dạng cacbon khác trong quá trình sản xuất. Tinh thể C60 có thể tạo ra được từ trong dung dịch khi ta làm bay hơi chất dung môi. Các tinh thể C60 chứa một lượng nhất định chất dung môi ở bên trong. Do vậy khi làm thăng hoa thì ta có thể sản xuất được màng phim mỏng tinh thể C60. Các nghiên cứu nhiễu xạ tia X mới nhất cho thấy tinh thể C60 có dạng lập phương tâm diện (face centered cubic) với hằng số mạng a_0 = 14.17

A°, khoảng cách giưac các phân tử C60 bằng 2.92 A° nhỏ hơn khoảng cách giữa 2 lớp cacbon trong cấu trúc graphit (3.35 A°). Khoảng cách C-C giữa 2 phân tử C60 được xác định lớn hơn rất nhiều khoảng cách liên kết hóa trị thông thường giữa C-C (1.42 A°). Như vậy có thể nói rằng các phân tử C60 được liên kết với nhau bằng lực Van der Waal.

Nano-shuttlecock



Hình 1.5. Một số biến dạng của Fullerene C60

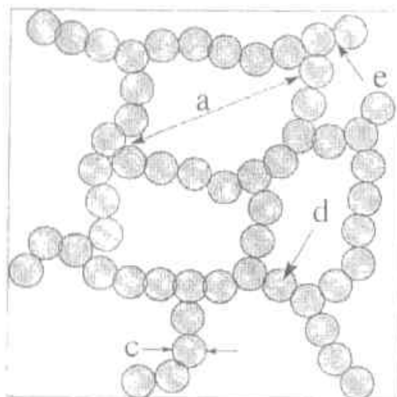
Cacbon dạng củ hành là dạng cacbon hình cầu, đồng tâm và rỗng ở giữa. Cacbon củ hành được tạo thành khi ta chiếu tia điện tử mạnh vào một phân tử cacbon nano đa diện. Một điều hết sức đặc biệt là đường kính của hình cầu trong cùng xấp xỉ bằng 7.1 A° bằng đường kính của phân tử C60. Sử dụng kỹ thuật này ta có thể sản xuất được các khung hình cầu có đường kính trên 100 A°. Mặc dù các khung hình cầu này có nhiều năng lượng kéo dãn (đường cong của khung) nhưng các khung hình cầu nhiều lớp này không có các liên kết treo. Vì vậy chúng vẫn bền vững ngay cả khi ta chiếu tia điện tử. Hình 1.5. Một số biến dạng của Fullerene C60.

I.3. Các bon xốp

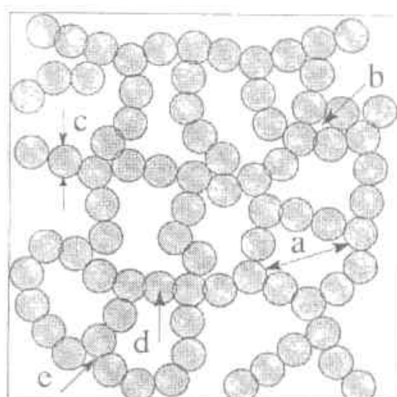
Cacbon xốp là loại cacbon có độ rỗng cao, diện tích bề mặt lớn và các lỗ rỗng có kích thước nanomet. Trong các loại cacbon xốp này gồm

có cacbon hoạt hóa, graphit tách lớp và cacbon aerogel. Các lỗ rỗng nano có thể ở dạng cũi hay đường hầm. Trên lý thuyết người ta chia lỗ rỗng thành các loại sau: lỗ rỗng macro có đường kính lớn hơn 100nm, lỗ rỗng meso có đường kính từ 2-100 nm và lỗ rỗng có đường kính nhỏ hơn 2nm.

Cacbon aerogel là dạng vô định hình của sự lai hóa sp2 với một tỷ trọng khối thấp. Nó được tạo thành khi ta làm nguội thật nhanh. Loại này là một dạng tiêu biểu của vật liệu xốp có tỷ trọng thấp được tạo thành từ sự liên kết của các phân tử cacbon có kích thước khoảng 12nm như trong hình 1.6.



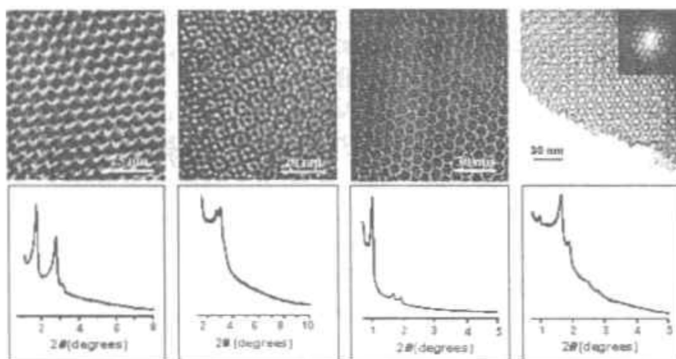
a) aerogel cacbon tỷ trọng thấp



b) aerogel cacbon tỷ trọng cao

Hình1.6. Phác hoạ cấu trúc cacbon nano xốp

Various Ordered Nanoporous Carbons



Hình1.7. Một số mẫu các bon xốp

II. Cacbon nanotube

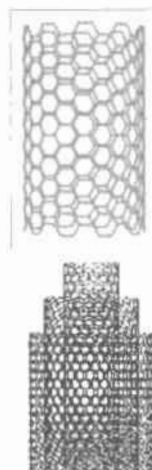
Vào năm 1991 đã quan sát thấy rằng các nanotube nhỏ của graphite lắng đọng trên điện cực âm trong khi hồ quang điện trực tiếp graphite nhằm điều chế fullerene. Các nanotube này là các trụ graphite đồng tâm kín ở một đầu do sự có mặt của các vòng năm cạnh. Nanotube có thể là nhiều lớp với tube trung tâm có đường kính nanômet bao quanh bởi các phiến graphite riêng rẽ cách nhau ~3,4 Å. Khác với nanotube nhiều lớp (Multi-wall Nanotubes – MWNTs), nanotube một lớp (Single-wall Nanotubes – SWNTs) chỉ có duy nhất một tube và không có các phiến graphite bao quanh. Hình 1.8a là ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của một MWNT. Trong nanotube này các phiến graphite bao quanh tube trung tâm. Hình 1.8b là cấu trúc của một nanotube tạo thành từ hai trụ graphite đồng tâm, thu được bằng phép tính trường lực (force field calculation). Một đầu của carbon nanotube có dạng chóm cầu giống với một nửa của quả cầu fullerene có cùng đường kính. Carbon nanotube chỉ là một dạng thù hình của carbon có liên kết cố định. Do các carbon nanotube và fullerene có liên kết hóa học tương tự nhau nên carbon nanotube được coi như là fullerene tube hoặc tube dạng khối.

Carbon nanotubes: **fullerene-related structures which consist of graphene cylinders closed at either end with caps containing pentagonal rings.**

SWNT vs MWNT

Single-wall nanotubes (SWNTs) consist of a single graphene atomic cylinder with diameters ranging between 1-2 nm.

Multi-walled nanotubes (MWNT) consist of several coaxial graphene cylinders separated by 0.34 nm, and with inner and outer diameters 2-25 nm and 1-8 nm, respectively.



Hình1.8. Ảnh CNT đơn tường (SWNTs) và đa tướng(MWNTs)

Kể từ khi phát hiện ra carbon nanotube người ta đã nghiên cứu một số cách để tổng hợp chúng. Bên cạnh MWNTs thì SWNTs cũng đã được

điều chế bằng các phương pháp khác nhau như tổng hợp điện hóa và nhiệt phân các phân tử tiền chất. Cấu trúc của carbon nanotube đã được nghiên cứu rộng rãi bằng kính hiển vi điện tử phân giải cao. Các nanotube mà được tạo ra bằng bay hơi hồ quang graphite, là kín ở một đầu nhưng có thể bị mở ra bởi các chất oxy hóa khác nhau. Đây là một thành công to lớn trong việc điền đầy nanotube bằng các vật liệu khác nhau. Ngoài việc được mở ra và điền đầy, các carbon nanotube còn được pha tạp với boron và nitơ và lần lượt tạo ra các vật liệu kiểu p và kiểu n. Việc dùng carbon nanotube làm khuôn có thể tháo bỏ được ta có thể điều chế cấu trúc nanô của cacbua, oxit và nhiều loại khác. Một trong các tiến bộ gần đây là việc điều chế được các chùm nanotube thẳng cho các ứng dụng đặc biệt. Do sự đa dạng về tính chất và hiện tượng cũng như là các ứng dụng khác nhau của carbon nanotube mà những khả năng và tiềm năng của chúng đã được công bố. Do vậy người ta không còn nghi ngờ gì về sự thu hút đặc biệt của các vật liệu nanô này. Đã có một số bài viết, đặc biệt là trên các tạp chí và trong các biên bản lưu hội nghị đề cập đến carbon nanotube cùng với một cuốn sách xuất bản năm 1996. Một số bài viết đã nêu ra các ứng dụng công nghệ khả thi tập trung vào tính chất điện tử.

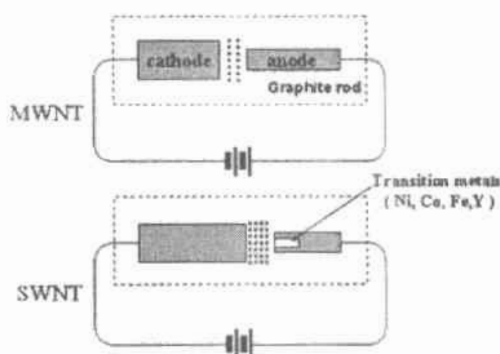
Sau khi phát hiện ra carbon nanotube, đã có khá nhiều công trình nghiên cứu về dạng lớp khác như MoS_2, WS_2 và BN nhằm khảo sát sự tạo thành nanotube của các vật liệu này. Trên thực tế nhiều nhà nghiên cứu đã tổng hợp được và nghiên cứu tính chất của chúng. Cũng tương tự như vậy, các sợi nanô của nhiều loại vật liệu vô cơ cũng đã được tạo ra. Trong chương này chúng tôi sẽ trình bày nhiều khía cạnh quan trọng khác nhau của carbon nanotube bao gồm cách điều chế, nghiên cứu cấu trúc, cơ chế hình thành, sự thế hóa học, tính chất và các ứng dụng. Phương pháp luận tạo thành để tổng hợp sợi nanô và nanotube của nhiều loại vật liệu vô cơ cũng như là những tính chất nổi bật của chúng cũng sẽ được nói tới.

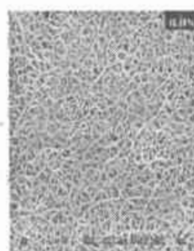
II.1. Các phương pháp tổng hợp cac bonnanotub

II.1.1. Nanotube đa tường

Carbon nanotube có thể điều chế bằng cách phóng hồ quang vào giữa các điện cực graphite ở áp suất 2/3 atm heli (~500 torr), cao hơn khá nhiều so với áp suất của heli dùng trong tổng hợp muội than fullerene. Một dòng điện có cường độ 60-100 A chạy dọc và điện áp sụt xuống còn 25 V sẽ tạo ra các carbon nanotube có hiệu suất cao. Carbon nanotube được tạo ra bằng cách dùng tia hồ quang plasma và sản xuất với số lượng lớn bằng cách tối ưu hóa quá trình tôi trong hồ quang giữa một anode

graphite và một điện cực đồng được làm lạnh. Nghiên cứu hiển vi quét tunen cho thấy rằng sự lắng đọng của hơi carbon trên bề mặt được làm lạnh của graphite nhiệt phân có trật tự cao đã tạo ra cấu trúc giống tube. Carbon nanotube cũng có thể được tạo ra bằng tiến hành điện phân muối halide nóng chảy với các điện cực carbon trong môi trường argon. Ngoài ra, MWNTs có cấu trúc graphite trật tự cao đã được tổng hợp trong các điều kiện thủy nhiệt dùng hỗn hợp nước và polyethylene khi có chất xúc tác nickel ở nhiệt độ 800°C dưới áp suất 60- 100 MPa. Bên cạnh phương pháp pha hơi hồ quang thông thường, carbon nanotube còn được tạo ra bằng cách phân tích các hydrocarbon như C_2H_2 trong các điều kiện trơ ở trên dưới 700°C nhờ chất xúc tác Fe/graphite, Co/ graphite hoặc Fe/silic. Sự có mặt của các hạt kim loại chuyển tiếp là cần thiết để tạo thành nanotube bằng quá trình nhiệt phân, và đường kính của nanotube là do kích thước của các hạt kim loại quyết định. Sen và cộng sự đã tổng hợp được carbon nanotube và cấu trúc dạng cây hành (onion-like) chứa đầy kim loại bằng nhiệt phân ferrocene, cobaltocene và nicklelocene trong các điều kiện khử (Hình 1.9).




SEM image


TEM image

a b

Hình1.9. Sơ đồ công nghệ chế tạo CNT theo phương pháp hồ quang

Họ cũng cho thấy rằng sự nhiệt phân benzene hay acetylene khi có ferrocene hoặc $Fe(CO)_5$ sinh ra các nanotube với hiệu suất cao (Hình

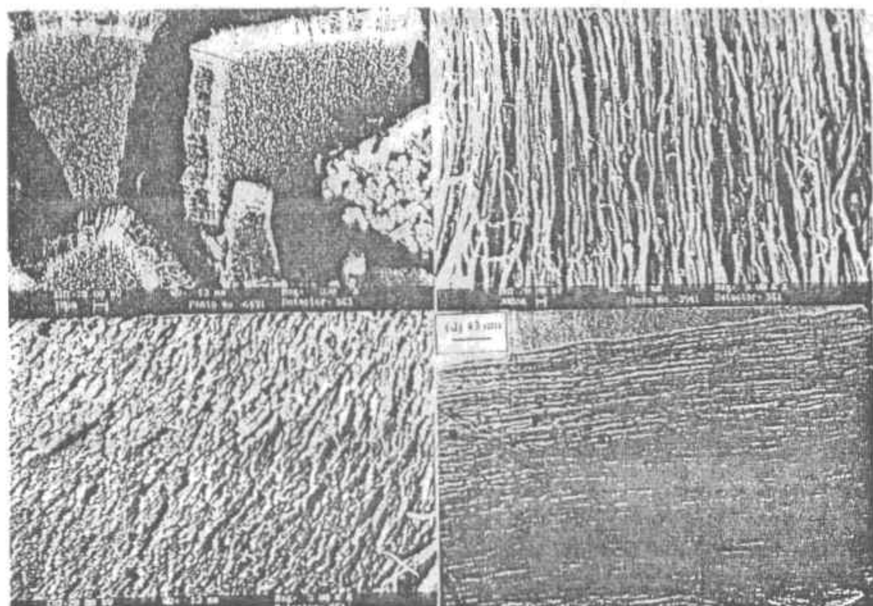
1.9a), chiều dày của lớp phụ thuộc vào tỷ lệ giữa nguồn carbon và tiền chất kim loại. Hình 1-9b là ảnh SEM và TEM của MWNTs thu được bằng nhiệt phân hỗn hợp của C_2H_2 và ferrocene. Trong các điều kiện tương tự hỗn hợp của nickelocene và benzene cũng tạo ra MWNTs .

II.1.2. Các chùm carbon nanotube thẳng

Một ứng dụng giàu tiềm năng của carbon nanotube là để làm nguồn phát xạ trường (field emitter). Để tạo ra các nguồn phát xạ trường cần có các nanotube thẳng. Các chùm nanotube thẳng thu được bằng cách lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) thông qua sự chuyển tiếp chất xúc tác kim loại gắn trong các mao quản của silic mao quản trung gian (mesoporous silic) hoặc trong các rãnh của màng alumina. Terrones và cộng sự đã điều chế được nanotube thẳng trên đế silic có sử dụng nguồn laser với sự có mặt của cobalt. Ren và cộng sự đã dùng lắng đọng pha hơi hóa học với sự trợ giúp của plasma trên thủy tinh phủ nickel và sử dụng hỗn hợp acetylene và ammonia để chế tạo nanotube thẳng. Cơ chế phát triển của nanotube bằng phương pháp này và vai trò chính xác của của các hạt kim loại là còn chưa rõ ràng, mặc dù quá trình tạo nhân trong hạt kim loại được coi là rất quan trọng. Fan và cộng sự đã tạo ra nanotube thẳng bằng cách sử dụng CVD trên silicon mao quản và nền silicon phẳng phủ bằng màng phim Fe. Vai trò của các hạt kim loại chuyển tiếp là rất quan trọng theo quan điểm trong công bố của Pan và cộng sự ở chỗ các nanotube thẳng có thể thu được bằng cách nhiệt phân acetylene trên bề mặt chất xúc tác sắt/silic. Theo các công trình nghiên cứu về tổng hợp carbon nanotube bằng nhiệt phân hỗn hợp của các tiền chất kim loại hữu cơ và hydrcarbon, có thể hy vọng là các hạt nanô kim loại chuyển tiếp được tạo ra trong nhiệt phân *in-situ* không chỉ thúc đẩy hình thành các carbon nanotube mà còn sắp xếp chúng. Điều này đã được kiểm chứng bằng cách tiến hành nhiệt phân metallocene với các nguồn hydrocarbon bổ sung trong một dụng cụ thí nghiệm được thiết kế phù hợp

Hình 1.10 a-c là ảnh hiển vi điện tử quét của các nanotube thẳng thu được bằng nhiệt phân ferrocene. Hình 1.10 a cho thấy các chùm nanotube thẳng lớn. Hình 1.10b là anh nhìn một bên, Hình 1.10c là ảnh nhìn từ trên xuống của các nanotube thẳng, trong ảnh này ta có thể thấy các đầu của nanotube. Hình 1.10d là ảnh TEM của một phần chùm nanotube thẳng tổng hợp được từ nhiệt phân hỗn hợp acetylene-ferrocene. Chiều dài trung bình của các nanotube methane và acetylene nhìn chung khoảng trên dưới 60 μm. Andrews và cộng sự đã nhiệt phân hỗn hợp ferrocene-xylene và thu được các nanotube thẳng. Nhiệt phân Fe(II)phthalocyanine cũng tạo ra các nanotube thẳng. Mạng có trật tự sáu cạnh của các nanotube được chế tạo bằng cách dùng khuôn alimina có

thẳng. áp dụng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học xúc tác (CCVD) Mukhopadhyay và cộng sự thu được các carbon nanotube gần thẳng (quasi-aligned carbon nanotube) khi sử dụng các đế zeolite tẩm kim loại. Ưu điểm của phương pháp tiền chất là các chùm thẳng được tạo ra theo một bước, giá cả tương đối thấp mà không phải chuẩn bị đế trước. Phương pháp tiền chất áp dụng cho carbon nanotube gần đây đang được nghiên cứu bởi Rao và Govindaraj.

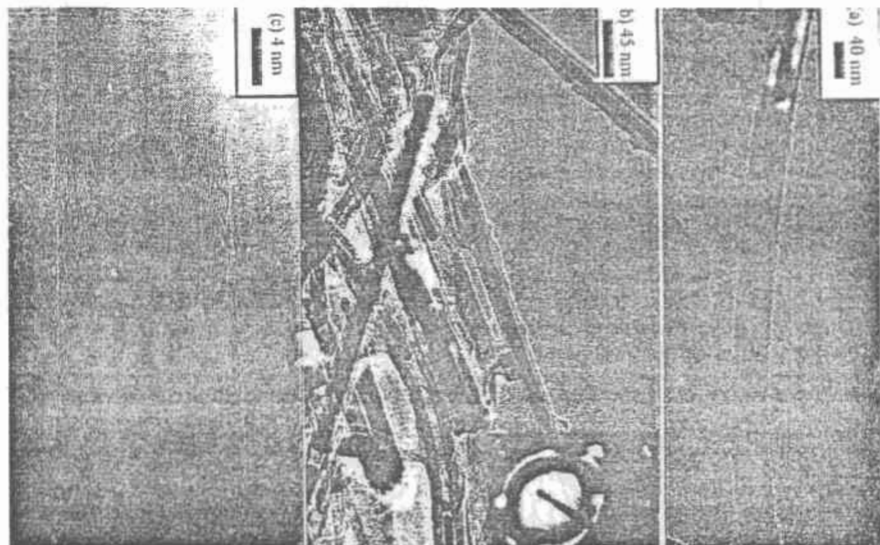


Hình1.10. Ảnh TEM của các nanotube thẳng thu được bằng nhiệt phân ferrocene.

a) Chùm CNT thẳng đứng,b) Chum CNT nhìn một bên, c) Chum CNTnhìn tư trên xuông, d) Chum CNT nhìn chùm thẳng.

Ảnh TEM của các nanotube thẳng sinh ra bằng nhiệt phân ferrocene + hydrocarbon cho thấy sự có mặt của các thanh nanô sắt bị bao bọc bên trong carbon nanotube, tỷ lệ của các thanh nanô này phụ thuộc vào tỷ lệ của ferrocene. Hình 1.11 a- c là các ảnh TEM tiêu biểu của các thanh nanô như vậy. Ảnh nhỏ trong Hình 1.11b là mẫu nhiễu xạ electron khu vực chọn lọc (SAED) của các thanh nanô có các đốm sáng do các mặt (010) và (011) của α-Fe. Ảnh hiển vi điện tử quét phân giải cao (HREM) của thanh nanô sắt cho thấy mặt (011) của α-Fe phân giải tốt dưới dạng tinh thể đơn. Nghiên cứu nhiễu xạ tia X cũng cho thấy sự có mặt của α-Fe có một phần nhỏ Fe_3C là pha phụ. Ngoài các thanh nanô còn có các

hạt nanô sắt (đường kính 20-40 nm) bị bao bọc bên trong các lớp graphite. Cả thanh nanô và hạt nanô sắt đều được bảo vệ tốt chống lại oxy hóa bằng các lớp graphit. Cả thanh nano và hạt nano sặt đều được bảo vệ tốt chống lại oxy hóa bằng các lớp graphit.



Hình1.11. Ảnh TEM của các nanotube thẳng sinh ra bằng nhiệt phân ferrocene + hydrocarbon

II.1.3. Carbon nanotube đơn tường SWNTs

Nanotube thu được bằng phương pháp hồ quang hoặc nhiệt phân hydrocarbon thường là tube nhiều lớp, có nhiều phiến hoặc lớp graphite (Hình 1.8). Nanotube đơn tường (SWNTs) lần đầu tiên được tạo ra bằng cách hồ quang điện một chiều các thanh graphite xúc tác bằng kim loại trong môi trường He. Anode graphite được làm từ bột kim loại (Fe, Co hoặc Ni) và cathode được làm từ graphite tinh khiết. SWNTs thường xuất hiện trong vật liệu dạng mạng lắng đọng sau cathode. Nhiều chất xúc tác kim loại khác nhau đã được dùng để tạo ra SWNTs theo phương pháp này. Dai và cộng sự đã tạo ra SWNTs bằng tiến hành phản ứng dị phân (disproportionation) CO tại 1200°C trên các hạt Mo có đường kính vài nanômet phân tán trong matrix alumina hun khói. Saito và cộng sự đã so sánh SWNTs được chế tạo bằng cách dùng các chất xúc tác khác nhau và họ thấy rằng chất xúc tác lưỡng kim Fe/Ni hoặc Co tạo ra các tube mà các tube này tạo thành mô hình đường giao xa lộ. SWNTs còn được tạo

ra khi sử dụng nhiều loại oxide làm chất xúc tác như Y_2O_3, La_2O_3, CeO_2. Phương pháp phóng điện hồ quang mặc dù rẻ và dễ thực hiện nhưng cho năng suất các tube thấp. Journet và cộng sự đã thu được hiệu suất tạo ra SWNTs tới 80% trong hồ quang bằng cách dùng hỗn hợp Y 1% và Ni 4,2% làm chất xúc tác. Hồ quang pha hơi các thanh graphite điền đầy bằng Ni và Y_2O_3 trong môi trường He (660 torr) tạo ra lớp lắng đọng dạng mạng trên thành của buồng phản ứng gần phía cathode, lớp lắng đọng này chứa các chùm SWNT. ảnh HREM cho thấy các chùm này có khoảng 10- 50 SWNTs tạo thành các mô hình đường giao xa lộ (Hình1.12). Đường kính trung bình của SWNTs vào khoảng 1,4 nm và chiều dài có thể tới 10 μm. SWNTs đã được tạo ra có hiệu suất hơn 70% bằng cách ngưng tụ ở 1200°C hỗn hợp carbon- nickel- cobalt bốc hơi bằng laser. SWNTs có đường kính gần như đồng nhất và tự sắp xếp thành các cuộn có từ 100- 500 tube trong mạng tam giác hai chiều. Trong các điều kiện nhiệt phân có kiểm soát, hỗn hợp hữu cơ kim loại- hydrocarbon loãng cũng tạo ra SWNTs.Nhiệt phân acetylene trong hỗn hợp với $Fe(CO)_5$ tại 1100°C cũng tạo ra SWNTs khá tốt. Nhiệt phân hỗn hợp ferrocene- thiophene cũng tạo ra SWNTs nhưng hiệu suất thu được khá thấp. Ngược lại khi nhiệt phân benzen và thiophene cùng với ferrocene thì tạo ra SWNTs với hiệu suất cao.



Hình1.12. Ảnh HREM cua SWNTs, ta thấy môhình có đường giao xa lộ

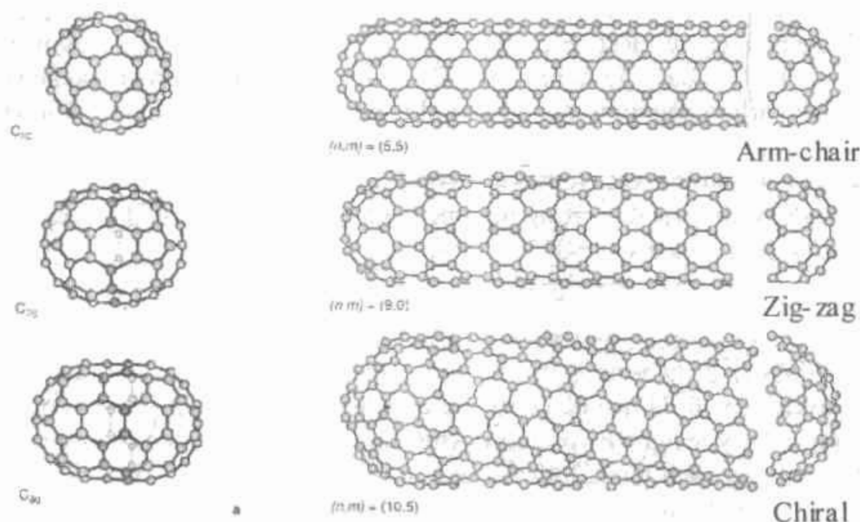
Laplaze và cộng sự đã chứng minh rằng năng lượng mặt trời tập trung có thể làm bay hơi graphite nhằm tổng hợp SWNTs. Nikolaev và cộng sự đã tạo ra SWNTs khi áp dụng phương pháp xúc tác pha khí khi nhiệt

phân $Fe(CO)_5$ và CO. Phân tách CO bằng xúc tác Co-Mo có sự tham gia của silic cũng tạo ra SWNTs. Colomer và cộng sự đã thu được SWNTs với hiệu suất cao bằng cách phân tách methane trên đế MgO chứa kim loại chuyển tiếp. Flahaut và cộng sự đã tổng hợp SWNTs bằng cách đưa hỗn hợp H_2-CH_4 lên trên kim loại chuyển tiếp có spinel oxide và tạo ra SWNTs bằng cách đốt cháy. Chất lượng của SWNTs đã được nghiên cứu trên cơ sở phép đo hấp phụ. Zeolite có các khe một chiều cũng đã được nghiên cứu để tổng hợp SWNTs một chiều. SWNTs đã tổng hợp có chứa một số tạp chất như carbon vô định hình và các hạt chất xúc tác kích thước nanômet bị carbon phủ ngoài. Carbon vô định hình có thể bị đốt cháy hết bằng cách đốt nóng các nanotube trong không khí ở nhiệt độ khoảng 300°C. Bandow và cộng sự đã dùng phễu vi lọc để tinh chế SWNTs bị nhiễm các tạp chất khác nhau. SWNTs được làm sạch các tạp chất như carbon vô định hình, các hạt kim loại bằng phương pháp sắc ký chuyên biệt. Bên cạnh việc làm sạch thì việc chia nhỏ kích cỡ cũng được thực hiện. Do SWNTs hình thành dưới dạng các chùm lớn với chiều dài lên tới kích thước micron, nên các nhà nghiên cứu đã tách chúng khỏi chùm với mục đích là có thể điều chỉnh SWNT nhiều hơn nữa. Liu và cộng sự đã xử lý hóa học trên cơ sở siêu âm, ở đó SWNTs trong môi trường axit bị sóng âm làm vỡ ra thành các phần nhỏ mở đầu có chiều dài 100-300 nm. Các mảnh nhỏ hơn được chức năng hóa.

II.2. Cấu trúc và tính chất

Quan sát ảnh hiển vi điện tử truyền qua cho thấy rằng nanotube chế tạo bằng xử lý hồ quang thường là các trụ đồng tâm, có nhiều phiến graphite đơn (graphene). Tube trong cùng có đường kính vào khoảng vài nanômet. Tube ngoài cùng có đường kính lên tới 10-30 nm. Trong khi một phiến graphene cuộn thành hình trụ thì tạo nó ra độ xoắn. Nghiên cứu nhiễu xạ electron chứng tỏ có độ xoắn, điều này cho thấy sự phát triển của nanotube diễn ra giống với sự phát triển dạng xoắn ốc của tinh thể. Khoảng cách giữa các trụ đồng tâm trong MWNTs là vào khoảng 3,45 Å, gần bằng với khoảng cách giữa các mặt (002) của graphite. Đây là các bề mặt năng lượng thấp nhất của graphite có các liên kết cố định nên trên thực tế các nanotube là cấu trúc mong muốn. Trong các ảnh hiển vi điện tử thường quan sát dọc theo nanotube do chùm điện tử chiếu vuông góc với trục của nanotube. Trong các ảnh phân giải cao có thể nhìn được các đốm sáng là do dọc theo nanotube là các mặt phẳng mạng. Iijima đã công bố bức ảnh có các mặt phẳng mạng cách nhau 2,1 Å. Các tube riêng rẽ chứa các phiến graphite hình trụ tạo thành các mẫu

tựa vòng (ring- like pattern) do các phiến này sắp xếp đối xứng dạng xoắn ốc một cách độc lập tạo thành các hình sáu cạnh.



(n, m) and (m, n) are mirror images to each other.

Hình 1.13. Mô hình của ba loại nanotube tạo thành bằng cắt phân tử C_{60} và đưa một trụ graphite vào.

Các trụ graphite có thể có liên kết không cố định ở chóp, nhưng các nanotube bị bịt đầu bởi các đơn kiểu fullerene bán cầu dạng vòm. Các đơn vị bịt đầu này bao gồm các hình năm cạnh tạo độ cong cần thiết để bịt kín. Ajayan và cộng sự đã nghiên cứu sự phân bố của các hình năm cạnh trên đầu bịt của carbon nanotube và phát hiện ra rằng các đầu bịt này không cần phải là hình nón hoặc bán cầu hoàn hảo, mà nó có thể có cấu trúc lệch. Carbon nanotube một lớp đơn giản nhất có thể quan sát thấy bằng cách cắt ngang ở giữa cấu trúc C_{60} và đưa vào một trụ graphite có cùng đường kính. Tùy theo trục của carbon nanotube nằm theo đường armchair hay đường zigzag mà người ta gọi nó là tube armchair hay tube zigzag. Các tube dạng armchair và zigzag là không phải là tube dạng chiral. Bên cạnh đó, nhiều loại tube chiral có thể được tạo thành bằng cách xoay trục dọc theo trục của tube. Hình 1.13 là mô hình của ba loại nanotube tạo thành bằng cắt phân tử C_{60} và đưa một trụ graphite vào. Các nanotube được xác định bằng góc θ chiral và véctơ C_h chiral trong phương trình ((1.1) trong đó a_1 và a_2 là các đơn vị véctơ trong mạng graphene 2D và n và m là các số nguyên:

$$C_h = na_1 + na_2 \qquad (1)$$

Véctơ C_h nối hai điểm tương đương về tinh thể học trên phiến graphene 2D và góc chiral là góc hướng theo hướng zigzag như trong Hình 1.13. Một tube được tạo thành bằng cách cuộn phiến graphene sao cho hai điểm này nối với nhau do sự trùng khới véctơ chiral. Rất nhiều véctơ chiral có thể được xác định bằng phương trình (1) dưới dạng cặp số nguyên (n, m). Rất nhiều cặp số nguyên như vậy được cho thấy trong Hình 1.14 và các cặp tạo ra cách khác nhau để cuộn phiến graphene tạo thành carbon nanotube có tính chiral nhất định. Các trường hợp giới hạn là $n \neq 0$, $m = 0$ (tube zigzag), và $n = m \neq 0$ (tube dạng armchair). Đối với carbon nanotube xác định bằng hệ số (n, m) thì đường kính d và góc chiral θ được xác định bằng phương trình (2) và (3) sau đây trong đó $a = 1{,}42(3)^{1/2}$ và $0 \leq \theta \leq 30^0$.

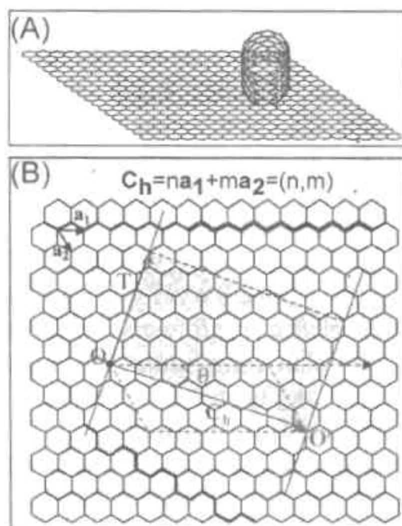
$$D = a(m^2 + mn + n^2)^{1/2}/\pi \qquad (2)$$

$$\theta = \arctan(-(3)^{1/2}m)/2n + m \qquad (3)$$

SWNTs dạng armchair là các kim loại có n – m = 3k, trong đó k là số nguyên khác 0; là bán dẫn có vùng cấm hẹp; và số còn lại là bán dẫn có vùng cấm tỷ lệ nghịch với đường kính nanotube.MWNTs có các trụ đồng tâm bịt đầu cách nhau 3,45 Å (xa hơn một chút so với khoảng cách lớp trong graphite) do số lượng nguyên tử carbon tăng lên theo thứ tự từ các trụ từ trong ra ngoài và điều đó khiến không thể duy trì cách xếp chồng lên nhau ABAB hoàn hảo như trong graphite. Vì vậy, khoảng cách giữa các lớp gần bằng với khoảng cách trong graphite dạng lớp quan sát được trong MWNTs. Ngoài hình năm cạnh và sáu cạnh, carbon nanotube còn có hình bảy cạnh. So với carbon nanotube chỉ chứa các vòng sáu cạnh cùng loại thì carbon nanotube có các vòng năm cạnh có độ cong lớn hơn và carbon nanotube có các vòng bảy cạnh có độ cong nhỏ hơn. Vì vậy, các nanotube có các hình năm cạnh và hình bảy cạnh sẽ có độ cong và hình dạng không bình thường. Đã quan sát thấy các nanotube uốn cong do sự có mặt của các hình năm cạnh và hình bảy cạnh trên các mặt đối diện của tube. Căn cứ vào các tính toán trường lực, Tersoff và Ruoff đề xuất rằng các nanotube sẽ tạo thành các chùm hình trụ có cấu trúc tinh thể và các tube lớn sẽ có dạng hình sáu cạnh để tối đa hóa tiếp xúc van der Waals giữa các tube. Các nghiên cứu mô phỏng cho thấy đặc trưng quỹ đạo p gốc và các góc hình chóp tại các mặt bị biến dạng cục bộ.

Một quan sát thú vị khác với SWNTs là sự có mặt của các vòng trong ảnh hiển vi điện tử. Các vòng này được tạo thành trong khi xử lý siêu âm trong môi trường axit, tiếp theo là đóng rắn dạng phân tán của nanotube trên đế. Hình thái học dạng vòng tương tự cũng được quan sát thấy trong nghiên cứu hiển vi lực nguyên tử (AFM) và SEM của nanotube nhiều lớp sinh ra bằng xúc tác. Huang và cộng sự đã quan sát thấy nanotube thẳng có hướng trực giao với bề mặt đế khi nhiệt phân Fe(II)phthalocyanine.

Gần đây một cấu trúc nanô quan trọng khác mới được tìm ra đó là sự có mặt của các fullerene bị bao bọc bên trong SWNTs khi quan sát bằng TEM phân giải cao. Các fullerene được quan sát thấy bên trong các nanotube sau khi ủ nhiệt SWNTs tổng hợp bằng laser. Phân tích sự phân bố kích cỡ của các fullerene bị bao bọc này bên trong SWNTs sinh ra bằng hồ quang cho thấy rằng trên thực tế có một lượng lớn các fullerene bên trong phạm vi kích cỡ C_{36}-C_{60} trong các mao quản nanotube.



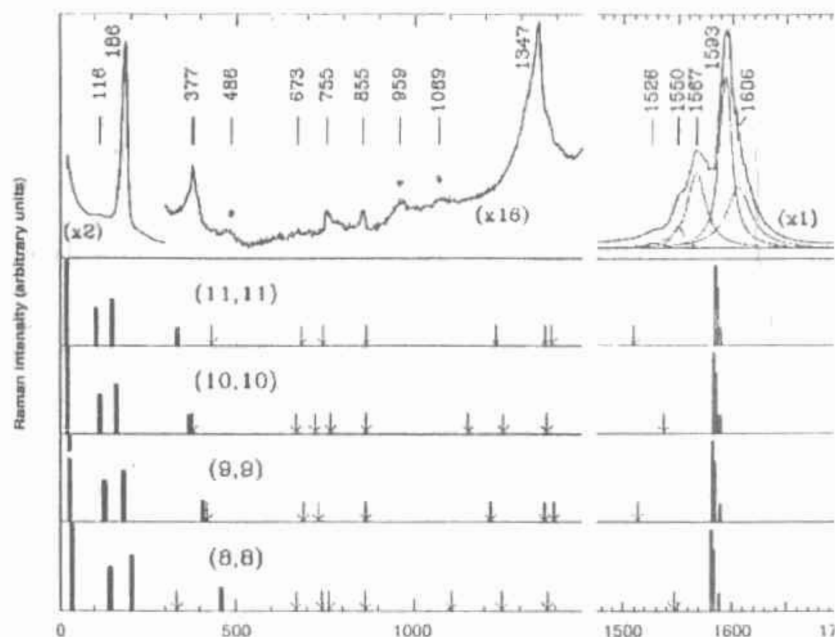
Hình 1.14. Một tube được tạo thành bằng cách cuộn phiến graphene

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) đã được dùng để nghiên cứu tính chất carbon nanotube. Các mẫu XRD của nanotube chỉ có các phản xạ (*hk0*) và (001) mà không có phản xạ thông thường (*hkl*). Đây là trường hợp của graphite cuộn ống. Warren đa đưa ra các phương pháp riêng biệt để phân tích các phản xạ (*hk0*) và các nghiên cứu này đã củng cố thêm các dữ liệu từ kính hiển vi điện tử cho thấy rằng sự tương quan cấu trúc có tồn tại theo hướng vuông góc với trục carbon nanotube cũng như là bên trong mỗi tube riêng rẽ chứ không phải là kết hợp của cả hai. Chiều dài tương quan thu được từ phân tích mẫu XRD cũng tương đương với chiều dài nghiên cứu từ kính hiển vi.

Ebbesen và cộng sự đã tìm ra rằng các chùm nanotube được tạo thành theo kiểu các chùm hình trụ to bao gồm các chùm nhỏ hơn và các chùm nhỏ hơn này được tạo thành từ các nanotube... STM được dùng để dò cấu trúc điện tử của carbon nanotube lắng đọng trên các đế khác nhau.

STM cũng được dùng để dò cấu trúc khuyết tật sp^3, sự khép kín của các mũi và các thay đổi do hình năm cạnh gây ra trong cấu trúc điện tử trong carbon nanotube. Venema và cộng sự đã thu được các ảnh STM phân giải tự động của SWNTs, ở đó tính chiral của nanotube được xác định một cách rõ ràng, và đến lượt nó tính chiral lại ảnh hưởng đến tính chất điện tử của nanotube. Bằng quang phổ Raman người ta đã có thể hiểu được tường tận cấu trúc của nanotube. Jishi và cộng sự đã chứng minh rằng có 15 chế độ Raman cho phép cho mỗi kiểu đường kính tube. Tần số của mỗi chế độ cho phép phụ thuộc vào đường kính tube và góc chiral, số lượng của các chế độ không phụ thuộc vào đường kính tube. Hiura và cộng sự đã rất ngạc nhiên khi phát hiện ra rằng độ rộng vạch của các đỉnh phonon trong phổ Raman là rất hẹp, trong khoảng 20 cm^{-1}. Tần số phonon Raman của nanotube thấp hơn so với tần số của HOPG, có thể là do độ cong của nanotube. Các chế độ phonon thấp có thể liên quan tới thông số mạng trục c lớn hơn trong nanotube khi so sánh với graphite. Holden và cộng sự đã nghiên cứu quang phổ của các carbon nanotube một lớp được tạo ra bằng chất xúc tác Co và so sánh với các dự đoán của Jishi và cộng sự. Các nghiên cứu về SWNTs do Rao và cộng sự đã bộc lộ nhiều kiểu trực giao tiêu biểu của một carbon nanotube dạng armchair (n,n) và cũng cho thấy tính chất cộng hưởng phụ thuộc đường kính. Sự cộng hưởng là do hạn chế lượng tử một chiều của các electron trong các nanotube. Kasuya và cộng sự đã cung cấp bằng chứng đầu tiên chứng tỏ sự phân tán phụ thuộc vào đường kính do tính đối xứng hình trụ của các nanotube. Họ đã tiến hành các nghiên cứu tán xạ Raman trên SWNTs có đường kính trung bình là 1,1; 1,3 và 2 nm và phát hiện ra sự chia tách phức phụ thuộc vào kích thước của đỉnh (peak) phonon quang tương ứng với dạng E_{2g} của graphite.

Hình 1.16; là quang phổ Raman tiêu biểu của SWNTs tổng hợp bằng laser. Các nghiên cứu phổ Raman phân cực trên các carbon nanotube nhiều lớp thẳng cho thấy sự phụ thuộc của dải phổ G giống graphite và dải D cảm ứng phi trật tự trên hình học phân cực. Sự biến đổi pha gây ra do áp lực khi tải trọng động và tải trọng tĩnh giữa nhiều dạng thù hình của kim cương tựa carbon, graphite, C_{60} và C_{70} và các dạng polymer và vô định hình là rất quan trọng cả về lý thuyết lẫn thực tiễn. Hiệu ứng do áp suất lên các chùm SWNT đã được ghi nhận bởi quang phổ Raman lên tới áp suất tối đa là 25,9 GPa (1 GPa = 10^9 N m^{-2}). Quang phổ xuất phát từ mode xuyên tâm và mode tiếp tuyến tại 0,1 GPa giống với quang phổ đã được công bố từ trước ở áp suất khí quyển. Hai dải phổ mode xuyên tâm chiếm ưu thế trong quang phổ của mẫu ghi được ở 0,1 GPa là tại 172 và 182 cm^{-1}. Đối với một SWNT riêng lẻ, tần số tính toán của mode xuyên tâm $\omega_R[cm^{-1}]$ đối với tube có đường kính d[nm] phù hợp với $\omega_R = 223{,}75/d$ không phụ thuộc vào tính chất của tube.



Hình 1.16. Quang phổ Raman tiêu biểu của SWNTs tổng hợp bằng laser

Điều này dẫn đến ω_R= 164 cm^{-1} đối với tube (10,10) và ω_R = 183 cm^{-1} đối với tube (9,9). Lực tương tác van der Waals lẫn vào giữa các tube (9,9) làm dịch chuyển tần số mode xuyên tâm từ 171,8 cm^{-1} (đối với tube riêng lẻ) tới 186,2 cm^{-1}. Sự dịch màu xanh thêm 14,4 cm^{-1} là do tương tác giữa các tube và không phụ thuộc vào đường kính tube. Do vậy, có thể rút ra mối quan hệ giữa đường kính và mode xuyên tâm trong một SWNT theo công thức $\omega_R = 14,4 + 209,9/d$, trong đó ω_R tỷ lệ với $1/d$ và ω_R = 186,2 cm^{-1} đối với tube (9,9). Mode tiếp tuyến được quyết định bởi các biểu diễn tối giản của nhóm D_{nh} đối với n chẵn và D_{nd} đối với n lẻ, có E_{1g} = 1531 cm^{-1}, E_{2g} = 1553 và = 1568 cm^{-1}, hai biểu diễn $A_{1g} + E_{1g}$ không thể phân tách = 1594 cm^{-1}, và đối xứng E_{2g} = 1606 cm^{-1}. Cường độ của mode xuyên tâm giảm nhanh khi áp suất tăng, và không thể nhận ra khi vượt qua 2,6 GPa, nhưng các nét đặc trưng là thuận nghịch. Cường độ của các mode tiếp tuyến cũng giảm xuống khi áp suất tăng. Các mode tại ω_T = 1568 cm^{-1} và 1594 cm^{-1} bị giảm đi trong khoảng giữa ~10- 16 GPa, còn trên 16 GPa, vị trí giải phổ tăng lên cùng với áp suất. Rõ ràng là, khi áp suất giảm xuống từ áp suất cao nhất là 25,9 GPa, vị trí pic cũng có xu hướng tương tự như khi áp suất tăng cao. Các nghiên cứu về SWNT ở áp suất cao chứng tỏ tiềm năng của các vật liệu này để chế tạo các sợi nanô carbon cứng nhất từ trước đến nay cũng như tính đàn hồi đáng chú ý của chúng.

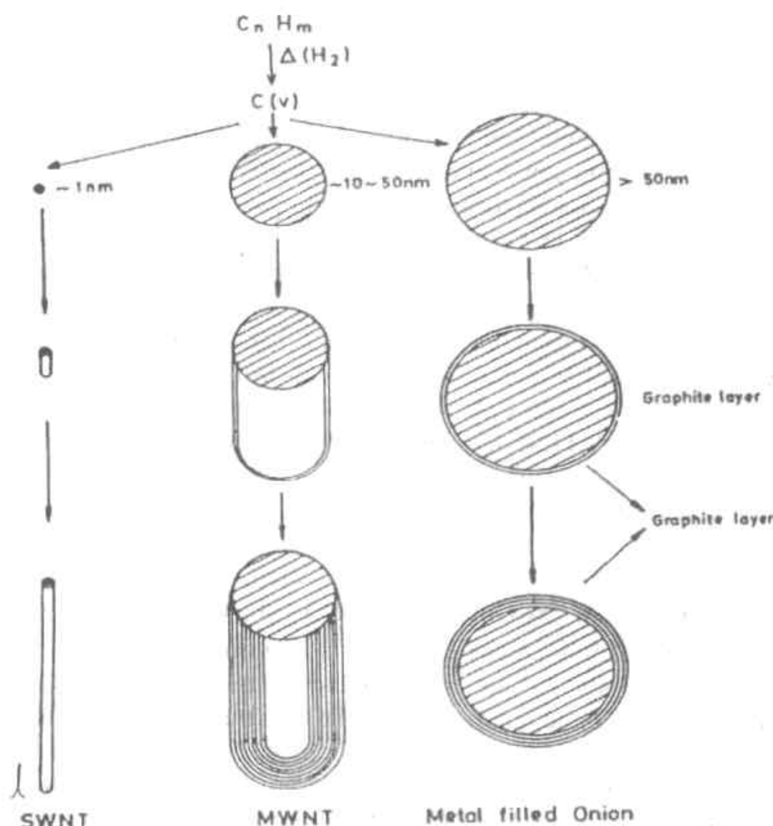
II.3. Cơ chế hình thành

Một số mô hình phát triển đã được đề xuất cho carbon nanotube điều chế bằng nhiệt phân hydrocarbon trên nền kim loại. Baker và Harris đã đưa ra cơ chế bốn giai đoạn. Trong giai đoạn đầu, phân hủy hydrocarbon trên bề mặt kim loại để giải phóng hydro và carbon, do hydrocarbon không tan trong hạt. Bước thứ hai là khuếch tán carbon thông qua hạt kim loại và sự kết tủa của hạt này trên mặt sau tạo thành thể dạng sợi nhỏ. Việc cung cấp carbon lên mặt trước diễn ra nhanh hơn so với khuếch tán thông qua khối khiến carbon tích tụ trên mặt trước, sự tích tụ này cần phải được loại bỏ để ngăn chặn sự kết khối vật lý. Bước ba sẽ tiến hành loại bỏ sự tích tụ của carbon bằng cách khuếch tán bề mặt và carbon tạo thành một lớp bao bọc xung quanh thể sợi nhỏ chính. Trong bước bốn sẽ tiến hành việc phủ lớp ngoài và khử hoạt tính chất xúc tác và kết thúc sự phát triển tube. Oberlin và cộng sự đề xuất cơ chế trong đó trọng tâm là khuếch tán khối và carbon bao bọc hoàn toàn xung quanh hạt bằng cách khuếch tán bề mặt. Dai và cộng sự đưa ra cơ chế trong đó carbon tạo thành chỏm graphene bán cầu trên hạt xúc tác và nanotube phát triển từ cái mũ như vậy. Đường kính của nanotube phụ thuộc vào kích cỡ của hạt xúc tác, các hạt cỡ nanômet sẽ tạo ra SWNTs. Một tính chất quan trọng của mô hình này là tránh được liên kết tự do trong tất cả các giai đoạn phát triển. SWNTs sinh ra bằng bay hơi hồ quang có thể được tạo ra bằng cơ chế mũ chỏm này.

Nhiều mô hình đã được đưa ra nhằm phát triển MWNTs trong hồ quang. Endo và Kroto, căn cứ trên quan sát C_2 thóat ra khỏi C_{60} bằng phổ khối, cho rằng quá trình tạo thành tube là kết quả của sự tạo thành fullerene. Tuy nhiên, Smalley chỉ ra rằng chỉ có các lớp ngoài của tube nhiều lớp mới có thể phát triển theo cơ chế này. Iijima và cộng sự đưa ra bằng chứng là ảnh hiển vi điện tử chứng tỏ sự phát triển không khép đầu của carbon nanotube và cho rằng sự tạo thành các lớp carbon chưa hoàn thiện nhìn thấy trên bề mặt tube có thể xảy ra là vì nanotube quá dài và quá dày do các đảo graphite phát triển trên bề mặt của tube đã có. Sự tạo thành của các hình năm cạnh và hình bảy cạnh trên các đầu tube mở dẫn đến sự thay đổi về hướng của tube đang phát triển và tạo ra một vài hình thái học mới, bao gồm cả hình thái học có dạng tube xoay 180^0 trong khi phát triển cũng đã quan sát thấy. Quá trình mọc là tương tự nhau và fractal của các tube lồng nhau có tỷ lệ kích thước theo đường logarit.

Các thí nghiệm của Ebbesen và cộng sự cho thấy rằng trong các điều kiện hình thành fullerene, plasma làm bay hơi các nguyên tử carbon. Căn cứ vào các hình thái học tube, Saito và cộng sự đã đưa ra một cơ chế tương tự như vậy, trong đó vật liệu carbon ủ nhiệt tạo thành các hạt đa diện. Trong các điều kiện thích hợp, đầu tube có thể mở ra và tiếp tục

phát triển. Sự phát triển như vậy có thể xảy ra từ ngoài vào trong. Ebbesen và cộng sự đưa ra khả năng tube được tạo thành trực tiếp từ sự khép kín sự cuộn của một phiến graphene lớn. Đề xuất này đã được chứng minh từ mô phỏng của Robertson và cộng sự, họ đã nghiên cứu khảo sát độ xoắn và đóng kín của các dải ruy băng graphite nhỏ. Amelinckx và cộng sự đưa ra khái nhiệm đường cong đo gia tốc hạt chuyển động trong không gian (spatial velocity hodograph) để miêu tả việc đẩy một tube nhỏ carbon ra khỏi hạt xúc tác. Mô hình này phù hợp với hình dạng tube nhỏ quan sát được và giải thích tại sao có thể xảy ra sự biến dạng dẻo tự phát của tube nhỏ. Amelinckx và cộng sự đưa ra mô hình trong đó các phiến graphene có thể tạo thành cả các trụ đồng tâm lẫn cấu trúc dạng xoắn ốc. Họ còn cho rằng các nanotube được tạo thành từ nắp chụp dạng fullerene. Maiti và cộng sự đưa ra mô hình trong đó chỗ nhô ra có kích cỡ nanômet trên bề mặt kim loại dẫn đến sự tạo thành của SWNTs.



Hình 1.16. Ảnh hưởng của kích thước hạt xúc tác đến sự hình thành CNT

Khảo sát TEM của các sản phẩm (chứa) carbon thu được từ nhiệt phân hydrocarbon và các tiền chất hữu cơ kim loại chứng tỏ rằng kích thước của hạt xúc tác đóng vai trò rất quan trọng (Hình 1.16).

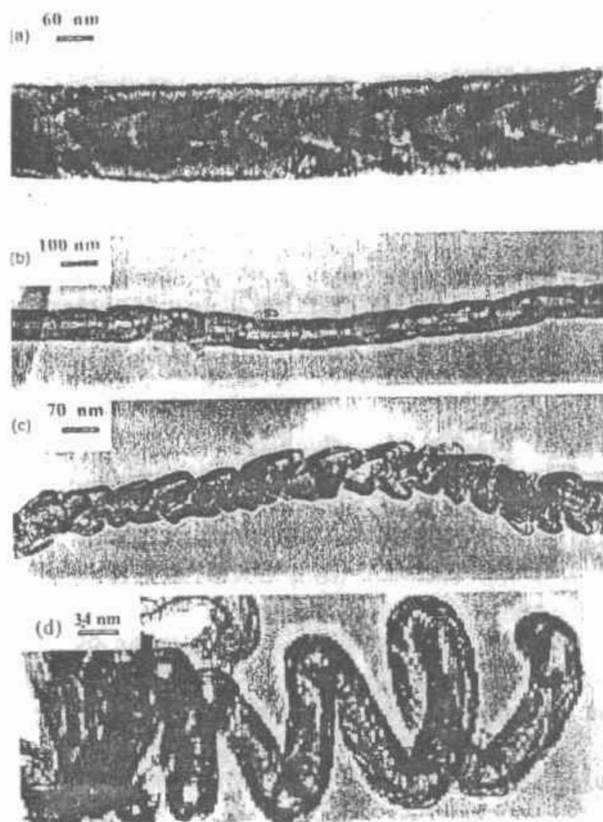
II.4. Carbon nanotube biến đổi bằng hóa học

II.4.1. Pha tạp bằng boron và nitơ

Kể từ khi phát hiện ra carbon nanotube các nhà nghiên cứu đã tập trung vào việc thay thế carbon bằng các nguyên tố khác. Do vậy, các nanotube boron- carbon (B-C), boron- carbon- nitơ (B-C-N) và carbon-nitơ (C-N) đã được điều chế và nghiên cứu tính chất. Sự thay thế bằng boron trong carbon nanotube làm xuất hiện pha tạp kiểu p và các carbon nanotube pha tạp nitơ tương ứng với pha tạp kiểu n. Người ta mong đợi các tính chất chuyển electron mới của các nanotube pha tạp này. carbon nanotube pha tạp boron đã được tổng hợp bằng cách tiến hành nhiệt phân hỗn hợp của acetylene và diborane và nghiên cứu tính chất bằng các phương pháp quang phổ và hiển vi. Thành phần cấu tạo của các nanotube này là $C_{35}B$. Các nanotube B-C-N đã được tổng hợp bằng phóng hồ quang giữa một anode graphite chứa B-N và một cathode graphite sạch trong môi trường helium. Các nanotube B-C-N cũng được điều chế bằng bắn phá laser một bia composite chứa B-N, carbon, Ni và Co tại 1000°C cùng phun nitơ. Terrones và cộng sự đã nhiệt phân một hợp chất phụ gia (addition compound) là $CH_3CN{:}BCl_3$ trên bột Co tại 1000 °C để thu được các nanotube B-C-N. Các nanotube B-C-N cũng như C-N được Sen và cộng sự điều chế bằng nhiệt phân các tiền chất thích hợp. Nhiệt phân chất thơm aza (aza-aromatic) như pyridine bằng chất xúc tác Co tạo thành nanotube C-N (thành phần trung bình là $C_{33}N$). Nhiệt phân hợp chất phụ có tỷ lệ 1:1 của BH_3 với $(CH_3)_3N$ tạo ra các nanotube B-C-N. Hình 1.17 là các ảnh TEM điển hình của một số nanotube, chúng có hình cây tre, mặt cắt ngang hình nón xếp chồng lên nhau, cũng như hình thái học khác thường bao gồm các nanotube xoắn ngoằn ngoèo. Thành phần của nanotube B-C-N biến đổi do quá trình điều chế. Hơn nữa, có sự biến đổi đáng kể trong thành phần của bất cứ định lượng đã biết nào của nanotube B-C, B-C-N hay C-N thu được bằng nhiệt phân các tiền chất.

Các carbon nanotube thẳng được coi là lý tưởng về tính chất phát xạ trường (field emission). Khả năng của các chùm thẳng của các carbon nanotube pha tạp có thể tạo ra sự cải thiện hơn nữa trong tính chất phát xạ trường. Nath và cộng sự đã thu được các chùm carbon nanotube-nitrogen thẳng bằng nhiệt phân pyridine trên các đế cobalt/silic hoặc sắt/silic dẫn xuất sol-gel. Bằng cách dùng alumima làm anode, Sung và cộng sự đã tổng hợp được nanotube C-N bằng CVD cộng hưởng

cyclotron electron dùng C_2H_2 và N_2. Suenaga và cộng sự đã tiến hành CVD Ni-phthalocyamine để thu được các nanotube C-N thẳng.



Hình 1.17. Ảnh TEM điển hình của một số nanotube

Goldberg và cộng sự đã sử dụng phương pháp trong đó SWNTs được xử lý nhiệt với boron trioxide trong môi trường nitơ để thu được SWNTs pha tạp nitơ và boron hoặc SWNTs pha tạp boron. Phân tích EELS cho thấy rằng hàm lượng boron là ~10 % trong nanotube B-C. Một khía cạnh thú vị khác của cấu trúc nanô B-C-N là sự tách pha xảy ra tại nơi các đảo BC_3 tách khỏi các phiến graphene. Các phép đo độ dẫn tunen của các nanotube pha tạp chứng minh các trạng thái ưa nhận, gần mức Fermi, xuất hiện ngoài các đảo BC_3 này. Efsarjani và cộng sự đề xuất rằng một nanotube có các nguyên tử cho ở một bên và các nguyên tử nhận ở phía bên kia có thể hoạt động như một diode nanô. Một trường hợp thí nghiệm gần giống với hiệu ứng này là quan sát thấy sự chỉnh lưu trong SWNT. Sự có mặt của tạp chất trong một phần của một SWNT làm ảnh hưởng đến đặc tính truyền phi tuyến của SWNT.

II.4.2. Nanotube mở, tube điền đầy và tube chức năng hóa

Các nanotube nhiều lớp thông thường đóng ở một đầu, sự khép kín này là do sự có mặt của các vòng năm cạnh. MWNTs có thể bị mở đầu bằng oxy hóa với carbon dioxide hoặc oxy ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên chỉ có thể thu được MWNTs bị mở đầu với hiệu suất cao bằng cách đun sôi chúng bằng HNO3 đậm đặc. Người ta đã điền đầy các nanotube đã mở đầu bằng nhiều loại kim loại. Một phương pháp phổ biến là xử lý các nanotube bằng cách nấu sôi với HNO3 cùng với các muối kim loại như Ni(NO)3. Các nanotube bị HNO3 mở ra và muối kim loại chui vào trong. Khi sấy và nung, muối kim loại biến đổi thành oxide kim loại và việc khử oxide bị bao bọc này trong hydro ở nhiệt độ khoảng 400oC tạo thành kim loại bên trong các nanotube. MWNTs được mở đầu bằng cách dùng nhiều chất oxy hóa, và các nanotube đã mở đầu này được điền đầy bằng Ag, Au, Pd hoặc Pt bằng các phương pháp hóa học khác nhau hơn là bằng cách khử hydro ở nhiệt độ cao. Bằng các phương pháp thích hợp trong TEM, Bower và cộng sự đã quan sát thấy kim loại kiềm bị bao bọc bên trong SWNTs. Người ta cũng biết rằng phản ứng của SWNTs không mở và kim loại cũng làm cho kim loại chui vào trong SWNTs. Với nỗ lực nhằm nhận biết sự biến đổi của carbon sp2 của nanotube thành sp3, Hsu và cộng sự đã xử lý thủy nhiệt MWSTs có kali bên trong bằng CCl_4 và thu được KCl kết tinh bên trong nanotube và giữa các lớp của tube. Các cách để đóng một tube mà đã mở ra bằng các chất oxy hóa cũng được nghiên cứu. Ngoài việc mở ra, điền đầy và đóng các nanotube lại, MWNTs chức năng cao đã được tổng hợp bằng cách xử lý với axit. SWNTs được mở ra khá dễ dàng bằng xử lý nhẹ với axit và điền đầy bằng các kim loại. Bề mặt nanotube xử lý bằng axit có thể được trang trí bằng các hạt nanô kim loại như Au, Ag hoặc Pt.

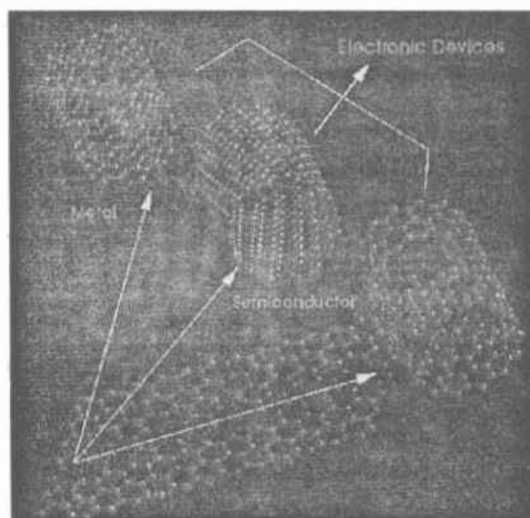
Chen và cộng sự đã lai hóa thành công SWNT bằng các amine và halogen để hòa tan SWNT này trong các dung môi hữu cơ. Họ đã tiến hành pha tạp để biến đổi tính chất điện tử của chúng trong pha dung dịch. Mickelson và cộng sự đã thực hiện xử lý SWNTs bằng flo. Các nanotube đã được xử lý bằng flo có thể được solvat hóa trong môi trường rượu và kết tủa lại bằng phản ứng với hydrazine. Các nghiên cứu STM trên SWNTs đã xử lý bằng flo cho thấy cấu trúc dải (banded structure) tiếp theo là các khu vực phân giải nguyên tử, chứng tỏ thành ống đã chức năng hóa. Bắt đầu từ SWNTs đã xử lý bằng flo, Boul và cộng sự đã tiến hành alkyl hóa bằng phản ứng với bromide alkylmagnesium hoặc alkylithium. SWNTs riêng rẽ được kết tủa điều khiển được trên các khuôn khắc hình nanô chức năng hóa bằng hóa học.

II.5. Các thiết bị, tính chất và cấu trúc điện tử

II.5.1. Cấu trúc và tính chất điện tử

Do có fullerene, người ta mong rằng độ cong của các phiến graphite trong nanotube sẽ ảnh hưởng đến tính chất điện tử. Tính chất điện tử của MWNTs hoàn hảo khá giống với tính chất điện tử của SWNTs do sự liên kết giữa các trụ trong MWNTs là khá yếu(hình 1.18). Các tính toán cho thấy rằng các nanotube có thể là chất dẫn điện tốt như đồng, mặc dù sự kết hợp của mức độ xoắn và số lượng các vòng sáu cạnh trên mỗi vòng xung quanh tube có thể điều chỉnh tính chất điện tử trong phạm vi kim loại-bán dẫn. Các nghiên cứu STM nhiệt độ thấp và hiển vi quét tunen của SWNTs cho thấy các ảnh phân giải nguyên tử của các trụ graphene và các tính chất tải kích cỡ riêng (size-specific transport properties), phù hợp với các dự đoán về mặt lý thuyết.

Helicity and Electronic properties of nanotubes



Hình 1.18. Tính chất điện của CNT

Collins và cộng sự sử dụng STM để khảo sát tính chất điện cục bộ của SWNTs. Họ đã tìm ra các vị trí hoàn toàn xác định ở đó dòng điện thay đổi đột ngột từ đường đặc trưng ưa graphite thành đường đặc trưng phi tuyến cao, các vị trí này bao gồm các chỉnh lưu gần hoàn hảo (near-perfect rectification). Các nghiên cứu tiến hành trong phòng thí nghiệm trong chân không cực cao (UHV) cho thấy tính dẫn biến thiên và lỗ trống

dọc theo chiều dài của tube. Do cấu trúc điện tử gần như một chiều nên việc chuyển electron trong SWNTs và MWNTs có dạng đường đạn phía trên toàn bộ nanotube dài, cho phép chúng truyền được dòng điện lớn mà về cơ bản không bị nóng lên. Các phonon cũng dễ dàng truyền dọc theo nanotube. Tính dẫn nhiệt ở nhiệt độ phòng đã đo được của một MWNT riêng rẽ (> 3000 W m^{-1} K^{-1}) là lớn hơn nhiều so với của kim cương tự nhiên và của phiến graphite cơ sở (tính dẫn của cả hai là 2000 Wm^{-1} K^{-1}). Cũng đã quan sát thấy tính siêu dẫn nhưng chỉ ở nhiệt độ thấp, với nhiệt độ chuyển tiếp là ~ 0,55 K đối với SWNTs có đường kính 1,4 nm và ~5 K đối với SWNTs có đường kính 0,5 nm mọc trong zeolite.

II.5.2. Các thiết bị điện tử và điện hóa

a) Các thiết bị điện hóa

Do diện tích bề mặt tiếp xúc bằng điện hóa được của các mạng nanotube mao quản, kết hợp với tính dẫn electron cao và các tính chất cơ học hữu ích, các vật liệu này có thể dùng làm các điện cực rất tốt cho các thiết bị sử dụng nạp điện (charge injection) thứ cấp điện hóa. Các ví dụ là "các siêu tụ điện", có điện dung khổng lồ có thể so sánh với điện dung của các tụ điện điện môi thông thường; và các hệ electromechanical actuator được sử dụng trong các robot. Cũng như các tụ điện thông thường, các siêu tụ điện carbon nanotube và các hệ electromechanical actuator thường bao gồm hai điện cực cách nhau bởi một vật liệu cách ly điện tử, vật liệu này dẫn điện bằng ion trong các thiết bị điện hóa. Do khoảng cách này là khoảng 1 nanômet đối với các nanotube khi so sánh với các khoảng cách micro hoặc lớn hơn trong các tụ điện điện môi thông thường, nên diện tích bề mặt rộng của nanotube tiếp xúc với chất điện phân tạo ra điện dung lớn. Điện dung này (thông thường trong khoảng ~15 - ~200 F g^{-1}, phụ thuộc vào diện tích bề mặt của mạng nanô) khiến một lượng lớn điện tích xâm nhập (charge injection) vào khi áp chỉ vài volt. Sự xâm nhập điện tích này có thể áp dụng để tích trữ năng lượng trong các siêu tụ điện nanotube và để tạo ra sự co và giãn nở điện cực để có thể làm các công việc cơ học trong hệ dẫn động điện cơ. Điện dung (180 F g^{-1} đối với SWNT và 102 F g^{-1} đối với MWNT) và mật độ công suất (20 kW kg^{-1} tại mật độ năng lượng ~7 W h kg^{-1} đối với các điện cực SWNT) là rất hấp dẫn, đặc biệt là do hiệu suất có khả năng được tăng lên bằng cách thay thế các chùm SWNT và MWNTs bằng SWNTs không kết chùm. Thời gian phóng điện cực ngắn là 7 ms đã được công bố đối với 10 tụ điện MWNT nối thành dãy hoạt động ở (điện áp) tới 10 V. Các hệ dẫn động điện cơ nanotube hoạt động ở (điện áp) vài vôn, nếu so sánh với điện áp ~100 V đối với các tube áp điện

(piezoelectric stacks) và ≥1000 V đối với các hệ electrostrictive actuator. Các hệ dẫn động nanotube hoạt động được ở nhiệt độ lên tới 350°C. Hoạt động ở nhiệt độ cao hơn 1000°C cũng có thể được nếu dựa trên cơ sở tính bền nhiệt của SWNT và trên cơ sở các ứng dụng điện hóa điện cực carbon công nghiệp cao hơn nhiệt độ này. Với độ biến dạng có thể >1 %, các bộ dẫn động nanotube có ưu điểm nổi bật so với các hệ dẫn động đang được sử dụng hiện nay. Ứng suất dẫn động tối đa của các hệ dẫn động SWNT hiện tại là 26 MPa. Ứng suất này lớn hơn 10 lần ứng suất được báo cáo ban đầu của các hệ dẫn động này và lớn hơn ~100 lần khả năng sinh ứng suất của cơ tự nhiên, và ứng suất này giống với khả năng sinh ứng suất của sắt điện thương mại mođun cao. Tuy nhiên, khả năng sinh ứng suất này vẫn nhỏ hơn 100 lần so với khả năng sinh ứng suất được dự đoán đối với các sợi nanô có mođun của SWNTs riêng lẻ. Thành công của công nghệ dẫn động có cơ sở là các carbon nanotube sẽ phụ thuộc vào việc cải tiến trong tính chất cơ học của các sợi và phiến nanotube có diện tích bề mặt cao bằng cách xếp nanotube thẳng hơn và sự liên kết giữa các tube. Việc sử dụng các nanotube như điện cực trong pin liti là hoàn toàn có khả năng do cấu tử thuận nghịch cao của dung lượng trữ tại tốc độ phóng điện cao. Dung lượng thuận nghịch tối đa được công bố là 1000 mA h g^{-1} đối với SWNTs được nghiền cơ học cho phép điền đầy các lõi của nanotube, so sánh với 372 mA h g^{-1} đối với graphite và 708 mA h g^{-1} đối với graphite nghiền bi.

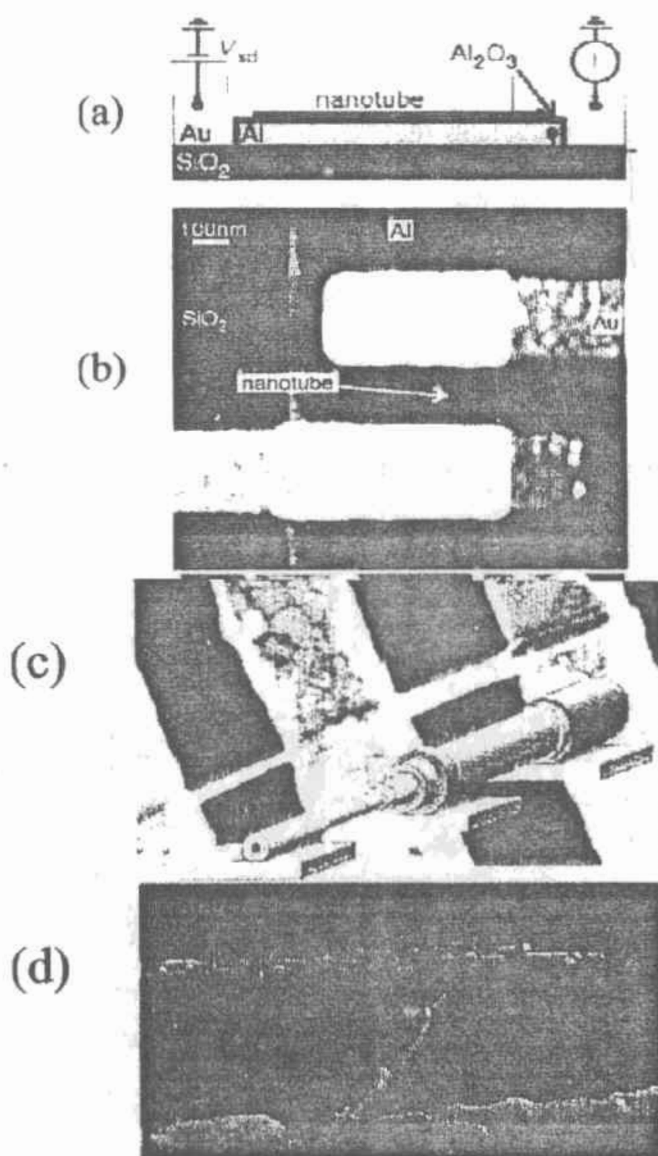
b) Các thiết bị điện tử kích cỡ nanômet

Khả năng có thể sử dụng các carbon nanotube trong điện tử học nanô đã thu hút rất nhiều sự chú ý. Những tiến bộ đáng kể gần đây đã làm nóng lên dự đoán là các nanotube (SWNTs) sẽ rất có ích để làm giảm kích thước mạch. Do tính chất điện tử đáng chú ý nên SWNTs có thể được kết hợp với các vật liệu khác để tạo thành các dị cấu trúc mới. Thiết bị đơn giản nhất có thể tưởng tượng có các carbon nanotube đó là chỗ uốn hoặc chỗ thắt nút do sự có mặt của cặp vòng năm cạnh- bảy cạnh hoàn toàn ngược nhau. Mối nối này liên kết hai nanotube có tính chiral khác nhau dó đó cũng có cấu trúc điện tử khác nhau, dẫn đến khả năng hiện thực hóa của thiết bị nội phân tử. Một thiết bị như vậy trong SWNTs được phát hiện có thể hành xử giống như bộ chỉnh lưu diode. Các dị mối nối (heterojunction) carbon nanotube- sợi nanô silicon trên thực tế có đặc tính chỉnh lưu.

Sự chuyển động điện gây ra do dòng điện khiến dây kim loại thông thường không nối liền với nhau khi đường kính dây kim loại quá nhỏ. Cấu trúc liên kết cộng hóa trị của các carbon nanotube đã ngăn chặn sự

đứt đoạn tương tự của các sợi nanô, và do việc chuyển dạng đạn đạo nên điện trở thuần của nanotube về cơ bản cần phải triệt tiêu. Các kết quả thực nghiệm cho thấy rằng SWNTs kim loại có thể tải tới 10^9 A cm^{-2}, trong khi đó mật độ dòng tối đa đối với các kim loại thông thường là 10^5 A cm^{-2}. Đáng tiếc là, dung lượng dòng tải đạn đạo không có mấy tác dụng đối với các ứng dụng hiện nay do các ứng dụng này cần có điện trở tiếp xúc lớn. SWNT sẽ có điện trở ít nhất là $h/4e^2$ hoặc 6,5 kΩ, trong đó h là hằng số Planck, *e* là điện tích của điện tử. Cho tiếp xúc tất cả các lớp trong một MWNT có thể giảm điện trở tiếp xúc này, nhưng không thể loại bỏ nó hoàn toàn. Trong các transitor hiệu ứng trường nanotube (NT-FETs), sự chọn qua cửa (gatting) được thực hiện bởi cách áp điện áp vào cửa chìm ở dưới một SWNT (Hình 1.19 a,b), cửa này tiếp xúc với các đầu đối diện của nanotube bởi nguồn kim loại và đầu dẫn (drain leads). Một thiết bị điện tử nanô tiêu biểu NT-FETs có chứa một nanotube bán dẫn được đặt trên đỉnh của một lớp oxid nhôm cách điện, và nanotube này tiếp xúc cả hai đầu với một điện cực vàng. Nanotube bị xoay đi khi có điện áp chạy qua cửa nhôm dưới nanotube và oxide nhôm. Các transitor được chế tạo bằng cách ứng dụng quang khắc điện cực cho nanotube mà các nanotube này hoặc là phân bố ngẫu nhiên trên nền silicon hoặc được bố trí trên nền này bằng kính hiển vi lực nguyên tử. Một transitor được sắp xếp theo kiểu này có thể hoạt động hoặc không hoạt động phụ thuộc vào nanotube được chọn là bán dẫn hay kim loại, nếu không phải là bán dẫn cũng không phải là kim loại thì không điều khiển được sự hoạt động của nó. Có thể bóc các lớp vỏ ngoài của một MWNT (Hình 1.19 c,d) có chọn lọc cho đến khi thu được trụ nanotube có các tính chất điện từ mong muốn, nhưng quá trình này có vẻ không thực tiễn và không thích hợp cho sản xuất số lượng lớn.

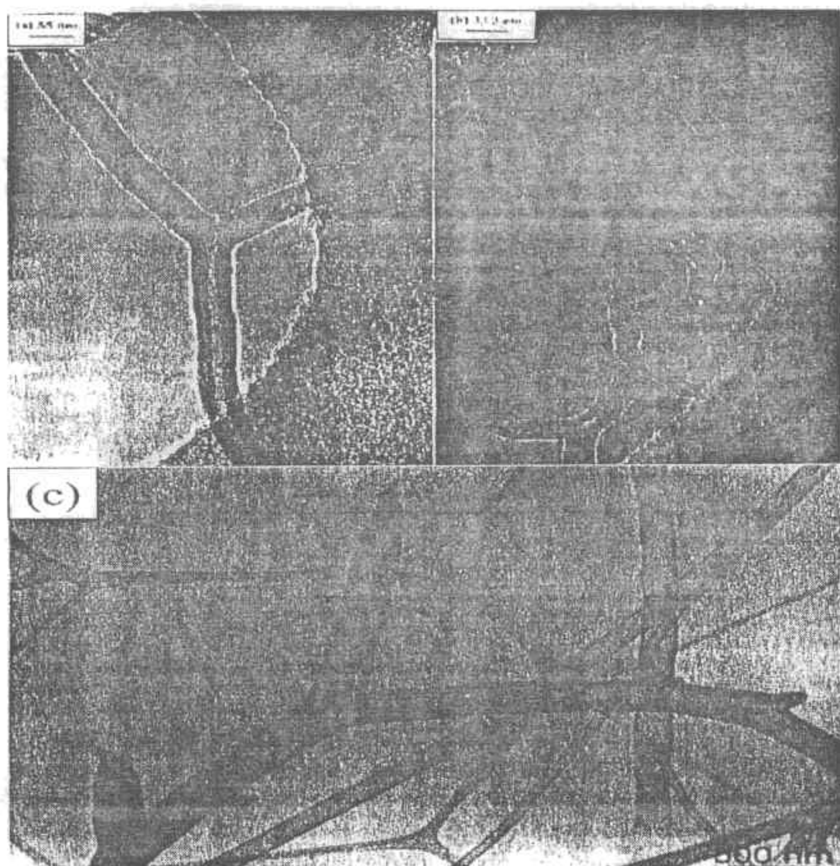
Các nghiên cứu về NT-FETs kích thước nanô có mục đích thay thế cấu trúc rãnh nguồn dẫn (source-drain channel structure) bằng một nanotube. Một phương pháp cơ bản hơn đó là thiết lập các mạch điện tử nguyên từ các nanotube nối liền với nhau. Do tính chất điện tử phụ thuộc vào độ xoắn, nên có thể tạo ra một diode bằng cách ghép một nanotube kim loại vào một nanotube bán dẫn. Thiết bị kiểu như vậy đã được kiểm chứng. Tuy nhiên, không thể tạo ra nanotube xoắn kép (bihelical) theo một tỷ lệ nhất định; đúng hơn là, nó xuất hiện một cách tình cờ trong mẫu nanotube thông thường bởi cấu trúc thắt nút của nó (Hình 1.19d), đó là do sự thay đổi về độ xoắn gây ra. Việc phát triển các phương pháp tổng hợp hợp lý các nanotube khuyết tật ít nối liền với nhau và đa nhánh có độ xoắn mong muốn có thể là tiến bộ cách mạng đối với điện tử học nanô.



Hình 1.19. Mô phỏng các thiết bị độ dài nano

Các thiết bị điện tử ba hoặc bốn đầu ra và bộ nhớ lâu dài có chức năng là một rơle điện cơ đã được chế tạo từ các SWNT giao nhau. Một điều quan trọng trong các ứng dụng này là phải kết nối được các nanotube có đường kính và độ xoắn khác nhau. Các mối nối nanotube ba điểm phức hợp được coi như là các khối cấu thành của điện tử học nanô và xét về mặt này thì các mối nối dạng chữ T và chữ Y được coi là các

nguyên mẫu. Các mối nối dạng chữ Y và chữ T dường như không tuân theo các mô hình thông thường về số lượng các vòng 5 và 7 cạnh bằng nhau để tạo ra các mối nối nanotube. Thay vào đó, các mối nỗi dạng chữ Y và chữ T có thể được tạo ra bằng số lượng các vòng 5 và 8 cạnh bằng nhau. Tuy nhiên, những mối nối có các nanotube liên kết ngang đã được chế tạo để nghiên cứu tính chất tải của chúng. Các nanotube dạng chữ Y đã được tạo ra bằng cách dùng alumina rãnh nanô có dạng chữ Y làm khuôn. Bằng cách nhiệt phân đơn giản hỗn hợp của nickelocene với thiophene, các carbon nanotube dạng chữ Y đã được tổng hợp với chất lượng tốt. Hình 1.20 a và c là ảnh TEM của các nanotube này. Hình 1.20 b là ảnh TEM cho thấy sự có mặt của một số carbon nanotube dạng chữ Y.



Hình 1.20. Ảnh TEM cho thấy sự có mặt của một số carbon nanotube dạng chữ Y.

Các nghiên cứu STM và STS của carbon nanotube chữ Y cho thấy đặc trưng thiết bị giống diode tại các mối nối đáng chú ý. Đồ thị I-V tại mối nối đó là không đối xứng về tính phân cực điện, không như đồ thị dọc theo nhánh chính. Sự không đối xứng này là đặc điểm của diode tiếp xúc mặt và đặc điểm này chứng tỏ sự tồn tại của các mối nối nội phân tử trong carbon nanotube. Nghiên cứu quang phổ của chúng đã mở ra triển vọng lắp ráp các carbon nanotube mà có các tính chất mới giống thiết bị như vậy, vào trong các mạch đa chức năng, và cuối cùng là có thể hiện thực hóa được loại chip máy tính có cơ sở là carbon nanotube. Rueckes và cộng sự gần đây đã mô tả khái niệm về bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên cố định sử dụng cho tính toán phân tử. Khả năng trở thành hiện thực của khái niệm này đã được chứng minh. Các thiết bị nanotube tổ hợp bao gồm hai transitor nanotube đã được công bố, tạo ra viễn cảnh về tổ hợp kích thước lớn. Sự phát triển theo mẫu của SWNTs trên một thanh silicon 10 cm có thể tạo ra một bước tiến quan trọng trong việc tiếp cận với điện tử học nanotube tổ hợp. Hãng IBM mong đợi rằng điện tử học nanotube sẽ trở thành hiện thực trong vòng khoảng một thập kỷ.

c) Sensor và đầu dò

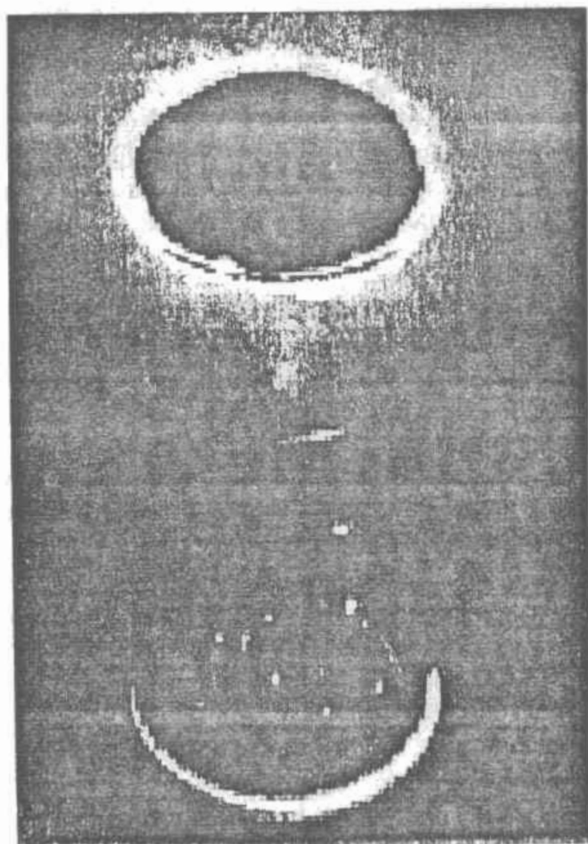
Các ứng dụng về sensor hóa học có thể có của nanotube á kim là rất đáng chú ý, đó là do sự truyền tải điện tích nanotube và nhiệt điện lượng (điện áp giữa các mối nối do sự chênh lệch nhiệt độ giữa các mối nối gây ra) rất nhạy với đế mà đế này ảnh hưởng đến lượng điện tích xâm nhập. ưu điểm chính của nó là giảm kích thước của sensor và nhạy khi dò vật liệu có nồng độ rất thấp. Tuy nhiên, vẫn còn có những khó khăn trong việc chế tạo các thiết bị mà phân tích được các loại hấp thụ trong hỗn hợp phức hợp và thuận nghịch. Nishijima và cộng sự đã phát triển một vi xử lý mới như vậy hợp nhất trong SEM, để đính các nanotube riêng lẻ vào các mũi của kính hiển vi đầu dò quét, sau này được dùng làm đầu dò cho các mẫu vật sinh học và công nghiệp. Các mũi đầu dò quét carbon nanotube dùng cho kính hiển vi đầu dò nguyên tử đã được thương mại hóa. Đường kính tube nhỏ và có dạng hình trụ cho phép chụp được ảnh ở các khe nứt hẹp và sâu, nâng cao độ phân giải khi so sánh với các mũi dò nanô thông thường, đặc biệt là đối với các mẫu có độ cao lớn. Việc biến đổi cộng hóa trị các mũi nanotube bằng cách cho thêm các phối tử nhạy sinh học cho phép lập được bản đồ các chức năng hóa học và sinh học. Kim và Lieber đã chế tạo ra chiếc nhíp có kích thước nanô được điều khiển bằng tương tác tĩnh điện giữa hai nanotube trên một mũi đầu dò. Họ đã gắn các carbon nanotube vào các điện cực được chế tạo trên các mocropipette thủy tinh. Cho điện áp chạy qua các điện cực nhằm mở và đóng các đầu tự do của nanotube, làm gắp được dễ dàng và điều khiển

được các cụm và sợi nanô siêu hiển vi (submicron). Điện áp có thể được dùng làm mũi dò nanô để sắp xếp. Việc dùng điện áp có thể không có tác động thương mại nào lên các ứng dụng khác, nhưng nó làm tăng giá trị của các hệ đo lường để nghiên cứu tính chất và điều chỉnh ở thang nanômet. Arie và cộng sự đã sử dụng MWNTs độn đầy bằng Ni_3C làm đầu dò trong kính hiển vi lực từ (MFM) và để tạo ảnh các môi trường ghi từ. Tuy nhiên cần phải tăng độ phân giải lên thông qua việc tối ưu hóa kích thước hạt sắt từ, chiều cao vạch... Karl và Tomanek đề xuất bơm phân tử dựa trên carbon nanotube để vận chuyển các nguyên tử. Bằng việc sử dụng SWNTs được gắn vào một cantilever AFM làm đầu dò và tự động làm phẳng bề mặt titanium trên đế α-Al_2O_3, Cooper và cộng sự đã chứng minh mật độ bộ nhớ dữ liệu mật vào cỡ terabit trên mỗi inch vuông. Phương pháp này sử dụng SWNT dựa trên quang khắc có khả năng chế tạo nanô dưới 10 nm. Không như các thiết bị điện tử thông thường khác hoạt động trên cơ sở vận chuyển điện tích, các thiết bị spin điện tử hoạt động dựa trên khái niệm vận chuyển spin.

d)Phát xạ trường (field emission)

Các hoạt động nghiên cứu trong công nghiệp cũng như trong phòng thí nghiệm về thiết bị điện tử chủ yếu tập trung vào việc ứng dụng SWNTs và MWNTs làm các nguồn điện tử phát xạ trường trong màn hình panel phẳng, đèn, tube phóng điện qua khí bảo vệ tăng điện áp, và tia X. Cho điện áp chạy qua giữa một bề mặt phủ carbon nanotube và một anode sẽ sinh ra trường cục bộ cao do bán kính nhỏ của mũi sợi nanô và chiều dài của sợi nanô. Trường cục bộ này khiến các điện tử chui qua từ mũi nanotube vào trong chân không. Điện trường sẽ điều khiển các điện tử phát xạ trường về phía anode, tại đó phosphor sinh ra ánh sáng để ứng dụng cho màn hình panel phẳng. Tuy nhiên, bức tranh toàn cảnh thì không đơn giản như vậy. Không giống như các kim loại khối thông thường, sự phát xạ điện tử mũi nanotube phát sinh từ các trạng thái năng lượng riêng rẽ hơn là từ các dải điện tử liên tục. Hơn nữa, tính chất phát xạ phụ thuộc mạnh vào cấu trúc đầu nanotube: sự phát xạ tăng lên nếu đầu SWNT hoặc MWNT mở. Bề mặt phát xạ trường nanotube tương đối dễ chế tạo bằng paste nanotube in lưới và không bị hỏng trong chân không vừa phải (10^{-8} torr). Đây là ưu điểm so với các mạng mũi vonfram và molybdenum cần chân không 10^{-10} torr và rất khó chế tạo. Các nanotube có sự phát xạ ổn định, thời gian sống lâu, điện áp ngưỡng phát xạ thấp. Người ta đã thu được mật độ dòng cao 4 A cm^{-2}, so sánh với mật độ dòng 10 mA cm^{-2} cần thiết để ứng dụng cho màn hình phát xạ trường panel phẳng và >0,5 A cm^{-2} cần cho đèn khuếch đại năng lượng vi sóng. Màn hình panel phẳng là một trong các ứng dụng

nanotube sinh lợi nhiều đang được sản xuất công nghiệp. Tuy nhiên, về mặt công nghệ nó cũng rất phức tạp, đòi hỏi sự tiên tiến đồng thời trong kỹ thuật mạch điện tử, sự phát triển của phosphor điện áp thấp, các phương pháp để duy trì chân không cần thiết, các lớp đệm chịu được điện trường cao, và loại bỏ được các điểm ảnh lỗi. Ưu điểm của màn hiển thị nanotube so với màn hiển thị tinh thể lỏng là mức tiêu thụ năng lượng thấp, độ sắc nét cao, góc nhìn rộng, tốc độ phản ứng nhanh, phạm vi nhiệt độ làm việc rộng. Hãng Samsung đã chế tạo thành công nhiều thế hệ nguyên mẫu (Hình 1.19), bao gồm một màn hiển thị màu đỏ - xanh da trời - xanh lá cây 9 inch có thể tạo ra các ảnh động.

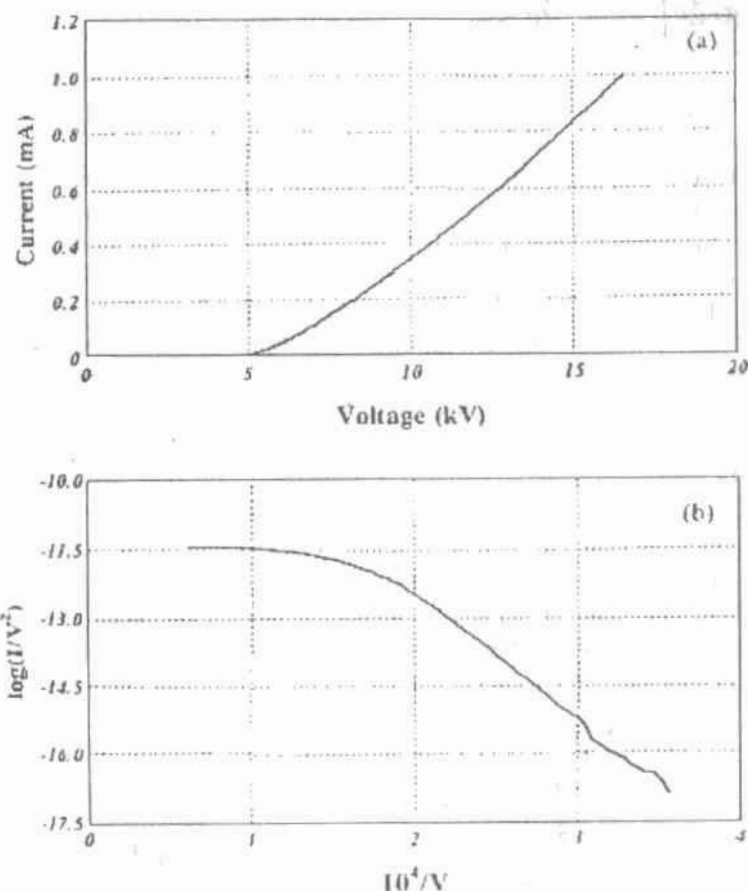


Hình 1.21.Một trong các thiết bị phát sáng phát xạ trường sử dụng CNT

Các carbon nanotube thẳng được coi là lý tưởng cho mục đích này do mật độ nén cao và do đó chúng được sử dụng làm các cực phát xạ

trường độ sắc nét cao. Các thiết bị chiếu sáng phát xạ trường dựa trên MWNT đã được chế tạo và tính chất phát quang của chúng được nghiên cứu . Một trong các thiết bị phát sáng phát xạ trường như vậy được trình bày trong Hình 1.21. Choi và cộng sự đã lắp ráp một thiết bị hiển thị phát xạ trường 4,5 inch vuông kín bằng cách đặt SWNTs thẳng theo chiều dọc cùng với chất gắn kết hữu cơ. Màn hiển thị với ba màu cơ bản có dòng phát xạ vào khoảng 1,5 mA tại 3 V μm^{-1}, với độ sắc nét là 1800 Cd m^{-2}. Lee và cộng sự vừa cho thấy rằng các chùm nanotube thẳng có mật độ dòng phát xạ cao vào khoảng trên dưới 2,9 mA cm^{-2} tại 3,7 V μm^{-1}. Lovell và cộng sự đã nghiên cứu tính chất phát xạ của chuỗi SWNT bằng cách sử dụng kính hiển vi ion trường. Sự phân bố năng lượng điện từ phát xạ trường (FEED) của cực phát xạ trường SWNT cho thấy mật độ rộng của các trạng thái gần năng lượng Fermi. Tính chất phát xạ của MWNTs cũng như là của SWNTs tạo ra bằng phương pháp CVD đã được Groning và cộng sự nghiên cứu, họ đã thu được mật độ vị trí phát xạ của 10000 cực phát xạ cm^{-2} tại trường trên dưới 4 V μm^{-1}. Chức năng làm việc 5 eV thu được đối với MWNTs và thu được giá trị nhỏ hơn đối với SWNTs.

Việc sử dụng các carbon nanotube thẳng sinh ra bằng nhiệt phân ferrocene trên mũi vonfram nhọn cho thấy mật độ dòng phát xạ cao cùng với tính năng tốt. Trong Hình 1.22a trình bày đồ thị I- V điển hình cho mũi vonfram phủ bằng carbon nanotube khi dòng trong khoảng 0,1 nA đến 0,1 mA. Điện áp là 4,3 kV cho dòng toàn bộ 1 μA và là 16,5 kV cho dòng toàn bộ 1000 μA. Đồ thị Fowler-Nordheim (F-N) trong Hình 1.22 b có hai khu vực riêng biệt. Tính chất là giống kim loại ở khu vực trường thấp, trong khi đó tính chất này bị bão hòa ở trường cao hơn do điện áp tăng lên. Ta thu được mật độ dòng phát xạ trường là 1,5 A cm^{-2} tại trường là 290 V mm^{-1}, giá trị này cao hơn rất nhiều so với giá trị được tìm thấy bằng cathode phẳng. Do đó, hệ số nâng cao trường tính toán được từ độ dốc của đồ thị F-N trong khu vực trường thấp cũng rất lớn. ảnh micrograph phát xạ trường cho thấy cấu trúc đối xứng dạng búp tiêu biểu của các chùm carbon nanotube. Dòng phát xạ rất ổn định trong quá trình hoạt động hơn 3 giờ trong các giá trị dòng khác nhau trong khoảng 10-500 mA. Dao động tương đối giảm xuống khi mức dòng tăng lên, và cực phát xạ có thể hoạt động liên tục tại mức dòng cao trong vòng ít nhất 3 giờ mà không bị suy biến dòng.

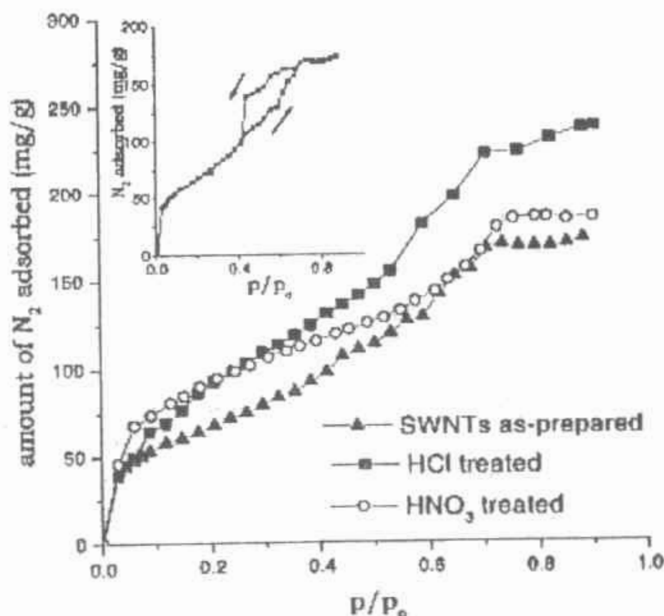


Hình 1.22; a) Đường cong quan hệ I- V của phát xạ trương mũi vonfram phủ bằng cacbonnanotube b) Đồ thị Fowler-Nordheim (F-N)

e) *Các tính chất khác của carbon nanotube*

Tính chất hạn chế quang học của carbon nanotube là rất quan trọng đối với các ứng dụng trong laser năng lượng cao. Tính chất hạn chế quang học của các xung laser nanô giây khả kiến trong huyền phù SWNT xảy ra chủ yếu là do sự tán xạ phi tuyến. Các composite nanotube có các polymer dẫn dường như có các tính chất quang học và điện mới mẻ. Yoshino và cộng sự đã quan sát thấy tính dẫn tăng lên tại nồng độ nanotube tương đối thấp trong các composite này và tính quang dẫn được nâng cao, chứng tỏ rằng khả năng có thể ứng dụng trong các thiết bị quang điện tử. Các điện cực molybdenum phủ SWNT có thể thay thế được cho tube phóng điện qua khí trong các mạng lưới viễn thông tiên tiến, đó là do

điện áp đánh thủng thấp hơn và tính khả thi cao hơn. Hệ dẫn động điện cơ dựa vào các phiến SWNT dường như tạo ra ứng suất lớn hơn so với các cơ tự nhiên và gây ra độ biến dạng cao hơn so với cơ cấu dẫn điện sắt điện. Tính chất này của nanotube có thể hữu dụng trong việc chuyển tiếp trực tiếp năng lượng điện thành năng lượng cơ, có liên quan tới các ứng dụng trong robot học. Wood và Wagner đã quan sát thấy sự dịch chuyển đáng kể trong các pic trong phổ Raman của SWNTs khi ngâm trong chất lỏng. Điều này cho phép sử dụng các nanotube làm cảm biến phân tử. Kong và cộng sự đã đo được độ nhạy của tính chất truyền electron của SWNTs tới các phân tử khí như NO_2 hoặc NH_3. Các nanotube này có độ phản ứng nhanh hơn và độ nhạy cao hơn so với các cảm biến trạng thái rắn hiện có tại nhiệt độ phòng; nó cũng có tính thuận nghịch cảm biến tốt. Ghosh và cộng sự đã công bố rằng dòng chất lỏng trên các chùm carbon nanotube đơn lớp sẽ sinh ra thế trên mẫu dọc theo hướng của dòng chất lỏng. Họ phát hiện thấy rằng thế này phụ thuộc theo quan hệ logarit (trên 60 lần vận tốc). Cường độ của thế phụ thuộc rất nhạy vào tính dẫn ion và bản chất phân cực của chất lỏng. Các phép đo của họ cho thấy rằng cơ chế chính chịu trách nhiệm cho độ phản ứng phi tuyến cao này đó là lực ép tiếp của các chất mang điện tích trong nanotube do trường Coulomb dao động của chất lỏng chảy qua nó. Nghiên cứu của họ tập trung vào các thiết bị có khả năng sử dụng nanotube làm cảm biến dòng nhạy và sử dụng trong chuyển hóa năng lượng.



Hình 1.23. Trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ tiêu biểu của SWNTs

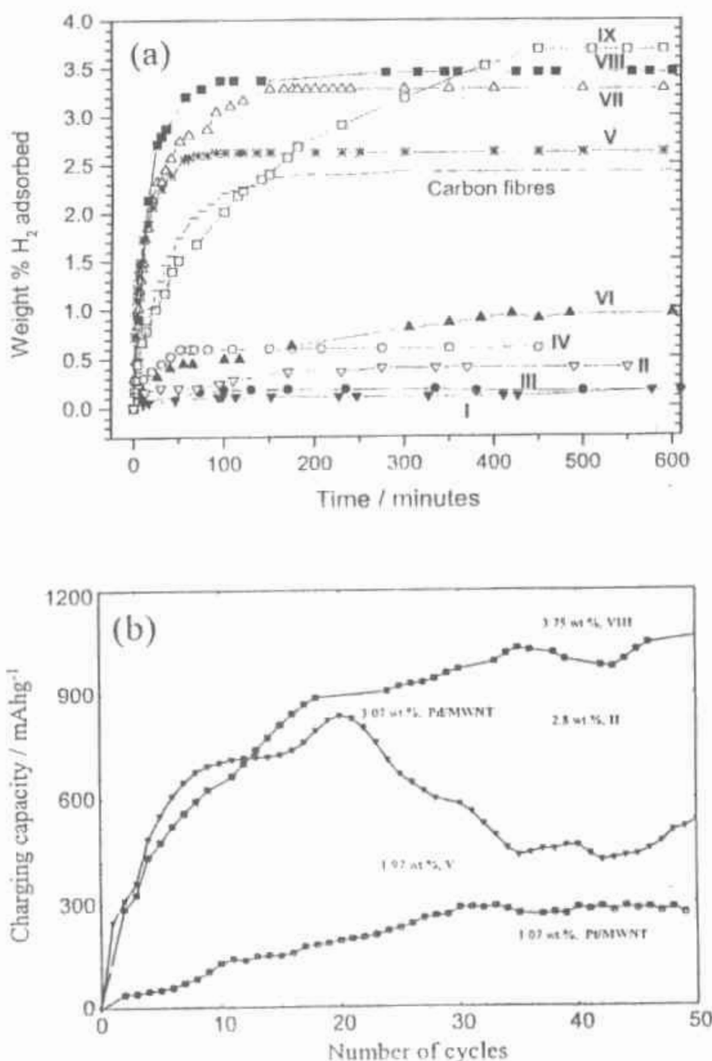
SWNTs có các rãnh kích thước nanô có khả năng thúc đẩy sự hấp phụ chất lỏng hoặc chất khí. Eswaramoothy và cộng sự đã nghiên cứu tính chất hấp phụ của SWNTs đối với methane, benzene và nitơ. Nghiên cứu này chỉ ra rằng SWNTs là vật liệu vi mao quản rất tốt với tổng diện tích bề mặt trên 400 m^2 g^{-1}. Trong Hình 1.23, trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ tiêu biểu của SWNTs. Sự sắp xếp dạng sáu cạnh độc nhất của SWNTs trong chùm đã tạo ra các rãnh lý tưởng, vì vậy cho phép chế tạo được chất hấp phụ một chiều.

f) Tích trữ hydro

Carbon nanotube được coi là vật liệu chính rất tốt cho việc tích trữ hydro (ví dụ như cho pin nhiên liệu cung cấp cho xe cộ chạy bằng điện hoặc máy tính xách tay), mặc dù vẫn đang còn tranh cãi về cường độ hấp thu hydro. Tuy nhiên, các báo cáo thực nghiệm về dung lượng trữ cao gây ra nhiều tranh cãi khiến nó chưa thể có tiềm năng ứng dụng được. Sự hấp phụ thuận nghịch của hydro phân tử trong carbon nanotube được Dillon và cộng sự công bố lần đầu tiên. Các nhà nghiên cứu này đã đo khả năng hấp phụ hydro của các chùm SWNT (hàm lượng 0,1-0,2%) chứa các vật liệu carbon không xác định cũng như một lượng lớn hạt xúc tác cobalt (hàm lượng 20%). Thành phần (H/C) so sánh với đường đẳng nhiệt áp lực tại 80 độ K (-197°C) của SWNTs không điều chế, SWNTs điều chế bằng sóng âm (sonicated SWNTs) và carbon diện tích bề mặt lớn (Saran) được Ye và cộng sự công bố. Họ tìm ra dung lượng trữ hydro trong SWNTs thu được bằng hồ quang là 8,25 % trọng lượng tại nhiệt độ 80 K và áp suất ~4 MPa. Dung lượng trữ hydro của SWNTs mà Liu và cộng sự đã công bố chỉ có 4,2 % trọng lượng tại nhiệt độ 27°C và áp suất 10,1 MPa. SWNTs sử dụng trong nghiên cứu này có đường kính trung bình lớn là 1,85 nm. Hơn nữa, 78,3 % lượng hydro bị hấp thụ (3,3 % trọng lượng) được giải phóng dưới áp suất môi trường trong nhiệt độ phòng, trong khi đó việc giải phóng hydro dư cần phải đốt nóng mẫu. Nghiên cứu so sánh về thí nghiệm hấp phụ hydro áp suất cao cùng với sự tích trữ hydro điện hóa đã được Gundiah và cộng sự tiến hành trên các mẫu carbon nanotube khác nhau.

Các mẫu carbon họ sử dụng để nghiên cứu dung lượng trữ hydro bao gồm: SWNTs tổng hợp bằng phương pháp phóng điện hồ quang (tổng hợp), I; SWNTs tổng hợp bằng phương pháp phóng điện hồ quang (xử lý bằng HNO_3 đặc), II; MWNTs tổng hợp bằng nhiệt phân acetylene (tổng hợp), III; MWNTs tổng hợp bằng nhiệt phân acetylene (xử lý bằng HNO_3 đặc), IV; MWNTs tổng hợp bằng phương pháp phóng điện hồ quang. V; các chùm MWNT thẳng tổng hợp bằng nhiệt phân ferrocene (tổng hợp), VI; các chùm MWNT thẳng tổng hợp bằng ferrocene (xử lý

bằng axit), VII; các chùm MWNT thẳng tổng hợp bằng nhiệt phân ferrocene và acetylene (tổng hợp). VIII; và các chùm MWNT thẳng tổng



Hình 1.24; a) Đồ thị hấp phụ hydro so sánh với thời gian của các mẫu cấu trúc nanô carbon khác nhau, b) Đồ thị biểu diễn electrochemical charging capacity của các loại carbon nanotube khác nhau.

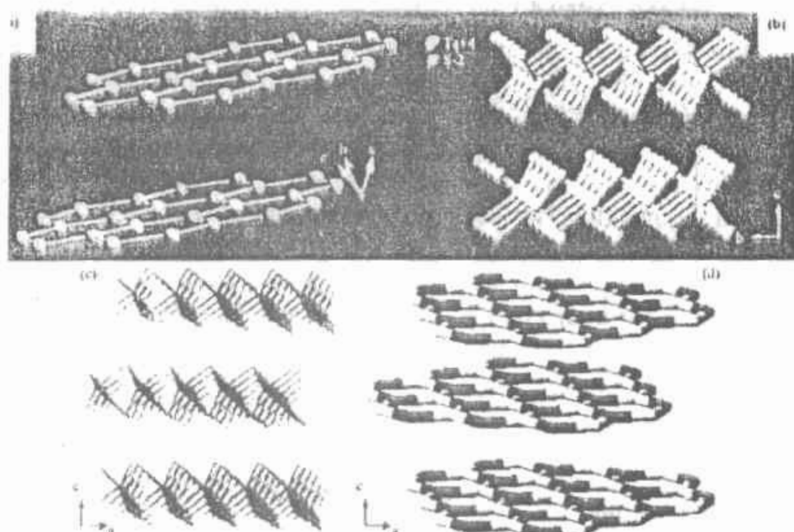
hợp bằng nhiệt phân ferrocene và acetylene (xử lý bằng axit), IX. Hình 1.24 a là đồ thị hấp phụ hydro so sánh với thời gian của các mẫu cấu trúc nanô carbon khác nhau được Gundiah và cộng sự nghiên cứu.

Không tính đến hầu hết các lỗi thông thường xảy ra trong các thí nghiệm này, họ thu được dung lượng trữ hydro lớn nhất là 3,75 % trọng lượng (áp suất 143 bar, nhiệt độ 27°C) trong trường hợp nanotube thẳng và chặt khít, được điều chế bằng nhiệt phân hỗn hợp ferocene-hydrocarbon. SWNTs và MWNTs (sinh ra bằng hồ quang) có dung lượng trữ hydro áp suất cao nhỏ hơn 3 % trọng lượng. Trong hình 1.24.b ta thấy đồ thị biểu diễn điện dung nạp điện hóa (electrochemical charging capacity) của các loại carbon nanotube khác nhau. Các điện cực không được làm từ MWNTs thẳng có điện dung nạp cao hơn lên tới 1100 mA h g^{-1}, phù hợp với dung lượng trữ hydro là 3,75 % trọng lượng. Tuy nhiên, SWNTs và MWNTs (chế tạo bằng hồ quang) có dung lượng trữ trong khoảng 2-3 % trọng lượng.

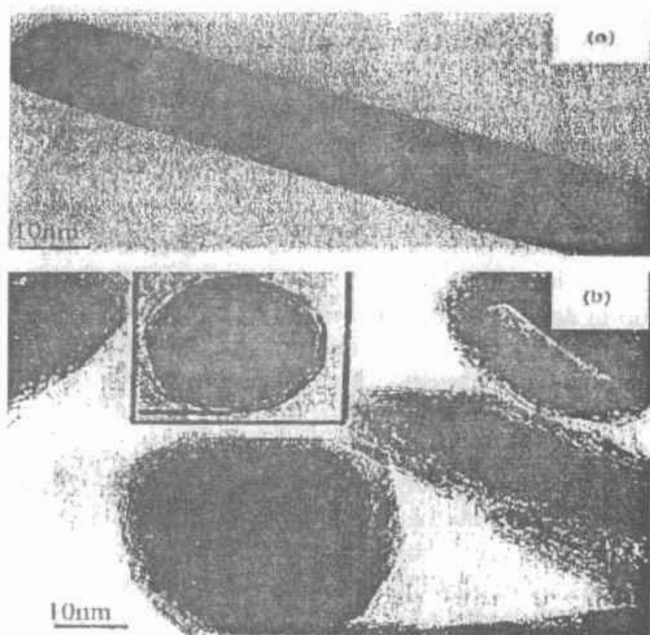
III. Nanotube vô cơ

III.1. Giới thiệu chung

Một số hợp chất vô cơ dạng lớp có cấu trúc tương tự như cấu trúc của graphite, các dichalcogenide kim loại (sulfides, selenides và tellurides), các halide (chlorides, bromides và iodides), các oxide và nhiều loại hợp chất ba nguyên tố (bốn nguyên tố) là các ví dụ tiêu biểu. Các dechalcogenide kim loại MX_2 (M = Mo, W, Nb, Hf; X = S, Se) bao gồm một lớp kim loại nằm giữa hai lớp chalcogen có chứa chính kim loại đó theo kiểu tứ diện hoặc bát diện ken kẽ. Các lớp MX_2 chụm vào nhau dọc theo hướng trục c theo kiểu ABAB. Các lớp MX_2 này giống với các phiến graphene đơn trong cấu trúc graphite (Hình 1.25). Tuy nhiên, khác với graphite, mỗi phiến phân tử chứa nhiều lớp nguyên tử khác nhau liên kết hóa học với nhau. Khi quan sát song song trục c ta thấy các lớp có liên kết tự do là do không có nguyên tử X hoặc nguyên tử M ở mép rìa. Các liên kết không no như vậy tại mép rìa của lớp cũng xuất hiện trong graphite. Các lớp dichalcogenide không chịu được uốn cong và có xu hướng cuộn lại tạo thành cấu trúc cong. Nếu các chiều của các lớp dichalcogenide nhỏ thì nó sẽ tạo thành các chùm kín và giống như cấu trúc tựa fullerene vô cơ (inorganic fullerene IF). Chianelli và cộng sự đã phát hiện ra việc gấp lại thành chalcogenide kim loại chuyển tiếp lớp (the layered transition metal chalcogenide LTMCs) vào năm 1979, trước cả khi phát hiện ra carbon nanotube. Họ đã công bố cấu trúc hình tube tựa răng cưa (rag-like) của MoS_2 và nghiên cứu những công dụng của chúng trong xúc tác. Các phiến cuộn lại quan sát được có dạng tinh thể hình kim trong ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua khuyếch đại thấp và được mô tả như là các lớp cuộn lên chính nó. Cấu trúc này trên thực tế cho thấy cấu trúc của nanotube.

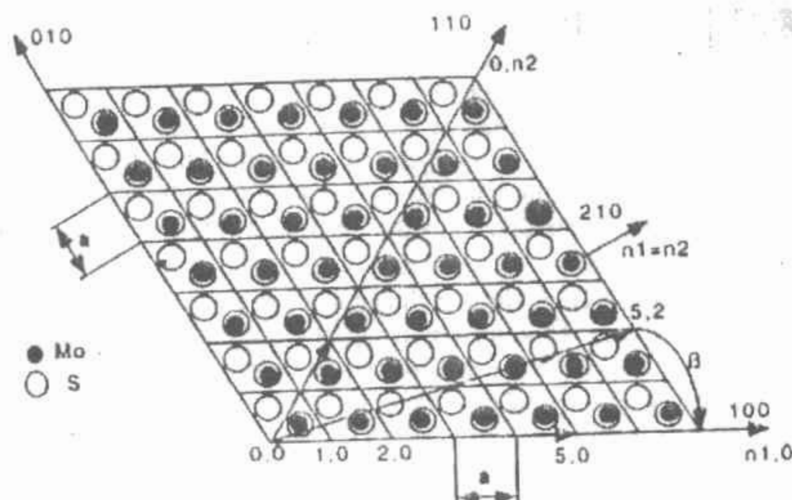


Hình 1.25. Cấu trúc các nano tub kim loại dang dechalcogenide kim loại MX_2 (M = Mo, W, Nb, Hf; X = S, Se)



Hình 1.26. Ảnh TEM của: a) nanotub đa tường của WS_2
b) inorganic fullerenes của WS_2

Tenne và cộng sự lần đầu tiên đã chứng minh rằng các dichalcogenide Mo và W có khả năng tạo thành nanotube (Hình 1.26 a). Cấu trúc kiểu fullerene kín (các fullerene vô cơ) cũng được tạo thành cùng với các nanotube (Hình 1.26 b). Các cấu trúc dichalcogenide bao gồm các trục fullernene đồng tâm lồng vào nhau không cân đối bằng cấu trúc của carbon nanotube. Do vậy, nanotube MX_2 có độ dày lớp khác nhau và chứa một số vật liệu vô định hình ở phía bên ngoài của tube. Các nanotube MX_2 gần như không có khuyết tật là rất cứng do cấu trúc của chúng và không bị biến dạng dẻo. Quá trình lớp MS_2 cuộn lại tạo thành nanotube được trình bày trong Hình 1.27. Có một số dự đoán về nguyên nhân khiến LTMCs cuộn lại và uốn cong. Ví dụ như, các mạch và các lớp LTMC như của TiS_2 vốn có khả năng uốn cong và gấp lại như quan sát thấy trong các phản ứng ken lớp. Hoặc do có sự phối hợp ken kẽ của các mạch và các lớp LTMCs nên cũng có thể làm cho nó cuộn lại. Hoặc là do sự thay đổi về cấu trúc bên trong vật liệu có thể tạo ra các vòng kín. Việc tổng hợp nanotube Mo và W đã đạt được những tiến bộ đáng kể trong những năm gần đây. Các nghiên cứu chi tiết về việc tổng hợp, nghiên cứu tính chất và ứng dụng của nanotube vô cơ này có thể tìm thấy trong rất nhiều bài viết về chủ đề này.



Hình 1.27. Quá trình lớp MS_2 cuộn lại tạo thành nanotube

Chalcogenide kim loại chuyển tiếp có rất nhiều tính chất vật lý rất đáng chú ý. Chúng được sử dụng rộng rãi trong xúc tác và sử dụng làm chất bôi trơn. Chúng có cả tính chất bán dẫn lẫn tính chất siêu dẫn. Việc tổng hợp và nghiên cứu tính chất của fullerene và nanotube MoS_2 và WS_2 đã mở ra nhiều lĩnh vực nghiên cứu cho phép tổng hợp thành công

nanotube của các chalcogenide kim loại khác. Ta có thể nhớ lại rằng các dichalogenide của rất nhiều các kim loại nhóm 4 và nhóm 5 có cấu trúc dạng lớp thích hợp cho việc tạo thành nanotube.

Cấu trúc dạng cong không chỉ giới hạn đối với carbon và dichalcogenide của Mo và W. Có lẽ một ví dụ tiêu biểu nhất về cấu trúc tựa tube có đường kính trong phạm vi nanômet được tạo thành bởi khóang amiăng (chrysotil) mà các đặc điểm dạng sợi của nó được xác định bởi cấu trúc dạng tube của các lớp tứ diện và bát diện ken kẽ. Việc tổng hợp silic mao quản (mesoporous) với kích thước mao quản xác định trong khoảng 2-20 nm đã được Beck và Kresge công bố. Cách tổng hợp của họ dựa trên sự tự lắp ráp của các khuôn tinh thể lỏng. Kích thước mao quản trong các chất rắn vô cơ khác và zeolite có thể thay đổi được bằng việc lựa chọn khuôn phù hợp. Tuy nhiên, khác với tổng hợp các hợp chất mao quản, việc tổng hợp nanotube ở mức độ nào đó thì khó hơn nhiều.

Người ta đã tổng hợp được nhiều nanotube của một số oxide kim loại chuyển tiếp cũng như của các kim loại khác bằng cách sử dụng các hệ phương pháp khác nhau. Nanotube silic lần đầu tiên được chế tạo ra là sản phẩm phụ trong quá trình tổng hợp các hạt silic hình cầu bằng thủy phân tetraethylorthosilicte (TEOS) trong hỗn hợp gồm nước, ammonia, ethanol và axit D,L-tartaric. Do các phản ứng tự lắp ráp rất khó có thể tạo ra sản phẩm mong muốn, đặc biệt là về mặt hình thái học nên các phản ứng mẫu (templated reaction) được áp dụng bằng cách sử dụng carbon nanotube để thu được các oxide kim loại có cấu trúc nanotube. Các oxide như V_2O_5 có hoạt tính xúc tác tốt ở pha khối. Cấu trúc dạng nanotube cũng có hoạt tính xúc tác oxy hóa khử. Các nhà khoa học cũng đã hết sức cố gắng nhằm điều chế được nanotube V_2O_5 bằng các phương pháp hóa học.

Boron nitride (BN) kết tinh thành cấu trúc tựa graphite và có thể được coi đơn giản là thay thế cặp C- C trong phiến graphene bằng cặp B-N đẳng điện tử. Vì vậy, có thể coi nó là tiền chất lý tưởng để tạo thành nanotube BN. Việc thay thế một phần hay toàn bộ cặp C- C bằng cặp B-N trong mạng graphite sáu cạnh dẫn tới tạo thành mạng rộng các pha hai chiều mà có thể hình thành nên cấu trúc dạng lồng rỗng và nanotube. Khả năng thay thế các cặp C-C bằng các cặp B-N trong cấu trúc lồng rỗng của C_{60} đã được dự đoán và xác minh bằng thực nghiệm. Carbon nanotube pha tạp bằng BN đã được điều chế. Các nanotube BN tinh khiết đã được tạo ra bằng cách tiến hành một số phương pháp, thu được nanotube có độ dày lớp và hình thái học khác nhau. Vì vậy có thể nói rằng chế tạo cấu trúc nanotube của các kim loại dạng lớp khác là có thể thực hiện được. Ví dụ như, rất nhiều halide kim loại (tiêu biểu là $NiCl_2$), các oxide (như ZnO), các nitride (như GaN) kết tinh dưới dạng cấu trúc

lớp và các nanotube của các chất này trên thực tế đã được nghiên cứu tính chất. Nanotube của các chất nguyên tố như Te và Ni cũng đã được điều chế. Ngày nay người ta đang tập trung vào điều chế nanotube ngoại lai (exotic nanotube) và nghiên cứu các tính chất của chúng. Trong phần này ta chỉ đề cập đến tổng hợp và nghiên cứu tính chất nanotube chalcogenide của Mo, W và các kim loại khác, các oxide kim loại, BN và các chất khác và trình bày tình hình nghiên cứu hiện tại của chủ đề này. Phần tiếp ta đề cập một cách ngắn gọn một số tính chất quan trọng của nanotube vô cơ và chỉ ra một số hướng phát triển trong tương lai.

III.2. Phương pháp tổng hợp chung

Một số phương pháp đã được ứng dụng để tổng hợp carbon nanotube. Bên cạnh các phương pháp bay hơi hồ quang và nhiệt phân, carbon nanotube còn được điều chế bằng các phương pháp phá hủy laser (laser ablation) graphite, phương pháp điện hóa và phương pháp khuôn (sử dụng màng alumina mao quản). Các phương pháp ở trên có thể chia thành hai phạm trù. Các phương pháp như bay hơi hồ quang graphite áp dụng cách xử lý mất cân bằng. Các phương pháp hóa học nhìn chung thường gần với các điều kiện cân bằng hơn. Nanotube của chalcogenide kim loại và boron nitride cũng được điều chế bằng các phương pháp tương tự như các phương pháp điều chế carbon nanotube, mặc dù vẫn luôn có sự khác biệt ở chỗ là nanotube của các chất vô cơ như MoS_2 hay BN cần có các phản ứng có sự tham gia của các nguyên tố thành phần hay hợp chất chứa các nguyên tố. Phân tích các hợp chất tiền chất chứa các chất là một phương pháp khả thi khác.

Nanotube của các dichalcogenide như MoS_2, $MoSe_2$ và WS_2 cũng có thể thu được bằng ứng dụng cách xử lý mất cân bằng như phóng điện hồ quang hay phá hủy laser. Các phương pháp thành công nhất đều cần đến các phản ứng hóa học thích hợp. Vì vậy, nanotube MoS_2 và WS_2 đã được điều chế dễ dàng bằng cách bắt đầu với các oxide bền như MoO_3 và WO_3. Các oxide này trước tiên được đốt nóng ở nhiệt độ cao trong môi trường khí khử và sau đó cho phản ứng với H_2S. Phản ứng với H_2Se thường thu được selenide. Bằng cách thừa nhận rằng các trisulfide MoS_3 và WS_3 có thể là khâu trung gian trong việc tạo thành nanotube disulfide, các trisulfide này được phân tích trực tiếp để nhận được nanotube disfulfide. Đã thu được nanotube diselenide từ triselenide kim loại. Phương pháp trisulfide trên thực tế được cho là cách chung nhất để tổng hợp nhiều nanotube của rất nhiều disulfide kim loại như NbS_2, và HfS_2. Trong trường hợp các dichalcogenide Mo và W có thể ứng dụng sự phân tích muối ammonium tiền chất như $(NH_4)_2MX_4$ (X = S, Se; M = Mo, W) như là một phương pháp để điều chế nanotube. Các phương pháp khác

sử dụng để tổng hợp nanotube dichalcogenide bao gồm các phương pháp thủy nhiệt trong đó amin hữu cơ được tạo ra như là một trong các thành phần trong hỗn hợp phản ứng.

Phương pháp thủy nhiệt đã được sử dụng để tổng hợp nanotube và các cấu trúc liên quan của rất nhiều chất vô cơ khác. Vì vậy, nanotube của một số oxide kim loại (như SiO_2, V_2O_5, ZnO) đã được tạo ra bằng phương pháp này. Nanotube của các oxide như V_2O_5 cũng được điều chế dễ dàng từ một tiền chất oxide kim loại thích hợp khi có một amin hữu cơ hoặc một chất hoạt động bề mặt. Việc tổng hợp nanotube CdSe và CdS có sự trợ giúp của chất hoạt động bề mặt đã được công bố. Ở đó oxide kim loại phản ứng với tác nhân sulfide hóa/ selenide hóa khi có mặt chất hoạt động bề mặt như Triton X.

Hóa học sol-gel được sử dụng rộng rãi để tổng hợp nanotube oxide kim loại, một minh chứng tiêu biểu là nanotube của silic và TiO_2. Các gel oxide khi có chất hoạt động bề mặt hay khuôn thích hợp sẽ tạo thành nanotube. Ví dụ như, bằng cách phủ carbon nanotube (CNTs) bằng gel oxide sau đó đốt cháy hết carbon ta thu được các nanotube và sợi nanô của rất nhiều oxide kim loại như ZrO_2, SiO_2 và MoO_3. Phương pháp tổng hợp sol-gel nanotube oxide cũng có thể thực hiện trong mao quản của màng alumina. Cần chú ý rằng nanotube MoS_2 cũng có thể được điều chế bằng phân tích tiền chất trong mao quản của màng alumina.

Đã thu được nanotube boron nitride bằng cách phóng dòng hồ quang điện giữa hai điện cực trong môi trường Ni. Đã chế tạo được các nanotube BCN và bản chất bằng hồ quang giữa các điện cực B/C trong môi trường khí thích hợp. Các nhà nghiên cứu đang cố gắng tổng hợp được các nanotube BN từ các phân tử tiền chất khác nhau có chứa B và N. Bằng phân tích borazine khi có các hạt nanô kim loại chuyển tiếp và phân tích hợp chất phụ axit melamine-boric 1:2 ta thu được nanotube BN. Phản ứng của axit boric hay B_2O_3 với N_2 hay NH_3 ở nhiệt độ cao khi có than hoạt tính, carbon nanotube hay các hạt kim loại xúc tác đã được dùng để tổng hợp nanotube BN. Goldberger và cộng sự đã tổng hợp nanotube GaN tinh thể đơn có đường kính bên trong từ 30 – 200 nm và độ dày lớp từ 5 – 5- nm bằng phương pháp "casting epitaxy". Họ sử dụng các sợi nanô ZnO sáu cạnh cho quá trình mọc epitaxy của lớp GaN mỏng bằng hệ thống pha hơi hóa học (CVD). Trong một thí nghiệm tiêu biểu khác họ dùng trimethylgallium và ammonia làm tiền chất và argon hoặc nitrogen làm khí chuyên chở và duy trì nhiệt độ lắng đọng ở khoảng 600 – 700 ^{o}C. Khuôn sợi nanô sau đó được loại bỏ bằng khử nhiệt và bốc hơi, tạo thành mạng nanotube GaN có trật tự trên đế.

Có nhiều ví dụ về khuôn vô cơ (organogel) và rất nhiều công bố về các phương pháp để chế tạo các chất vô cơ đáng chú ý về mặt hình thái học đã được nhóm nghiên cứu của Shinkai đưa ra trong công trình của

họ. Các organogel có nhiều dạng hình thái học như dạng sợi, dạng tube, dạng ruy băng, dạng lá mỏng, hình cầu rỗng mà các tài liệu từ trước đến nay mới chỉ đề cập đến một phần. Các organogel này gồm có chất lỏng hữu cơ và các phân tử có trọng lượng phân tử tương đối thấp và có nồng độ thấp (< 0,5 % trọng lượng) (cụ thể là gelator), hình thái học của chúng có thể hình cầu hoặc dạng sợi. Các organogel này thông thường được điều chế bằng cách đốt nóng hỗn hợp gồm gelator và dung môi cho đến khi chất rắn bị hòa tan, sau đó làm lạnh dung dịch (sol) cho đến khi đặc lại tạo thành gel. Việc gelatin hóa nhiều loại hợp chất như tetraethylorthpsilicte (TEOS) cùng với một gelator có nguồn gốc từ cholesterol trong các điều kiện pH axit, sau đó là đa trùng ngưng sẽ tạo thành một mạng các sợi có đường kính trong khoảng từ 50 – 200 nm. Các bước sấy khô và nung tiếp theo sẽ tạo thành các tube silic mà không cần đến khuôn hữu cơ ban đầu.

III.3. Cấu trúc

Sau đây là một số các nanotube vô cơ quan trọng đã được tổng hợp và nghiên cứu tính chất trong những năm gần đây:

Chalcogenide: MoS_2, WS_2, $MoSe_2$, WSe_2, NbS_2, $NbSe_2$, HfS_2, ZrS_2

Oxide: TiO_2, ZrO_2, VO_x, SiO_2, ZnO, Ga_2O_3, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$

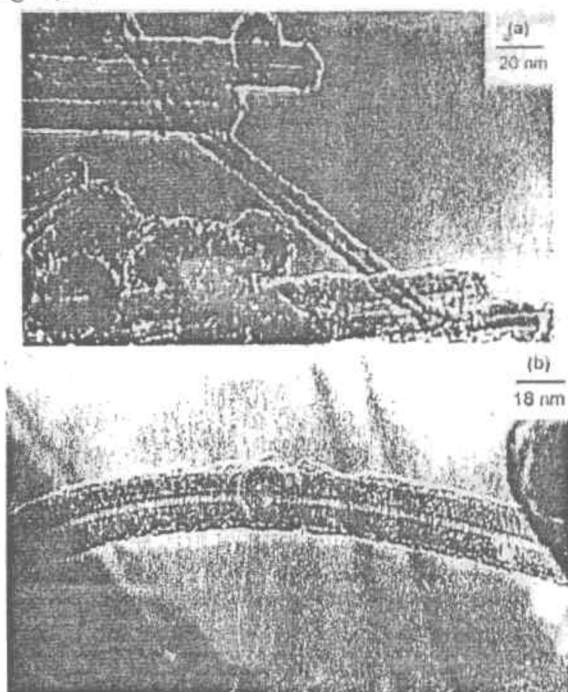
Nitride: BN, GaN

Halide: $NiCl_2$,

Kim loại: Ni, Cu, Te, Co, Fe

Trong Hình 5.28 là ảnh TEM của nanotube MoS_2 điều chế bằng nhiệt phân trực tiếp ammonium thilmolybdate trong môi trường H_2 (dòng). Ngoài việc tạo ra phương pháp trực tiếp để điều chế nanotube dichalcogenide, cách sử dụng ammonium chalcometallate cũng cho phép dễ dàng tổng hợp được nanotube của các loại dichalcogenide dạng lớp khác. Cấu trúc của MoS_2 gồm các lớp disulfide cụm lại dọc theo hướng trục c. Điều này chứng tỏ rằng tương tác S- S giữa các phiến MoS_2 yếu hơn tương tác nội lớp. Vì vậy, khoảng cách giữa các lớp S-S dễ bị thay đổi khi uốn cong các lớp này. Điều này được minh chứng bởi sự giãn nở nhẹ của trục c (2 %) trong nanotube MoS_2. ảnh phân giải cao (HREM) của nanotube disulfide cho thấy sự chụm lại của các mặt (002) song song với trục của tube. khoảng cách giữa các viền lớp tương ứng với khoảng cách d(002). Hình 1.28a là ảnh SEM của nanotube của HfS_2 khá dài, một số tube có chiều dài hơn 1 micron. Điều thú vị là phần lớn cấu trúc nanô này là nanotube. Hình 1.29b và 1.29c là ảnh TEM của các nanotube này. Các nanotube HfS_2 thu được với hiệu suất cao bằng cách phân tích HfS_3. ảnh HREM trong Hình 1.29d cho thấy rất nhiều các khuyết tật và sai

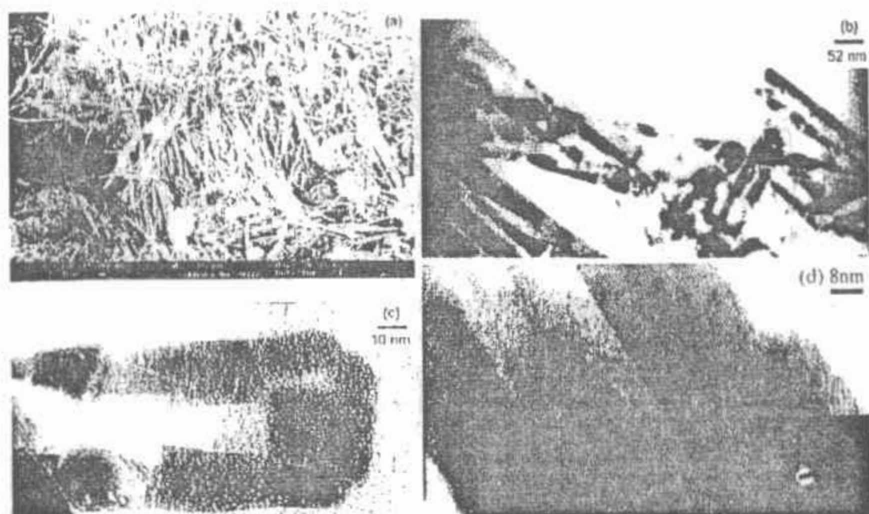
lệch mép rìa dọc theo chiều dài của lớp tube. Phân tích mẫu nhiễu xạ electron và HREM cho thấy rằng sự phát triển trục của nanotube vuông góc với hướng trục c.



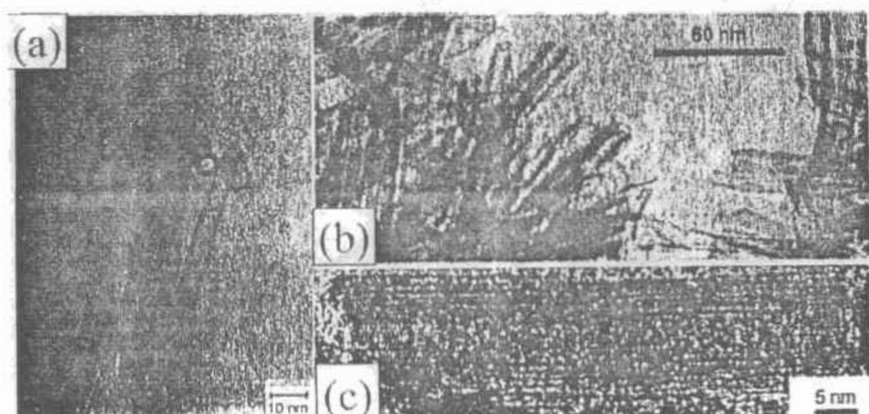
Hình 1.28. Ảnh TEM của nanotube MoS_2 điều chế bằng nhiệt phân trực tiếp ammonium thilmolybdate trong môi trường H_2

Việc tổng hợp nanotube và sợi nanô BN bằng nhiều phương pháp CVD khác nhau đã được nghiên cứu triệt để. Các phương pháp được nghiên cứu bao gồm đốt nóng axit với than hoạt tính, carbon nanotube nhiều lớp, các hạt sắt xúc tác hay hỗn hợp của than hoạt tính và các hạt sắt với sự có mặt của ammonia.

Bằng than hoạt tính, sợi nanô BN thu được là sản phẩm chính. Tuy nhiên, bằng tube carbon nhiều lớp thì lại thu được sản phẩm chính là các nanotube Bn tinh khiết với hiệu suất cao. nanotube BN có cấu trúc khác nhau thu được khi đốt nóng axit boric với hạt sắt khi có NH_3. Các nanotube Bn thẳng thu được khi nanotube nhiều lớp được sử dụng làm khuôn .Có thể thu được nanotube TiO_2 hình kim (anatase) từ một gel chứa hỗn hợp của SiO_2và TiO_2. Hỗn hợp của titanium isopropoxide và tetraethylorthosilicte (TEOS) được thủy phân và làm đông lại trong lò ẩm, sau đó gel này được đốt nóng lên 600 °C, tạo thành kết tủa của các tinh thể TiO_2 tinh khiết (anatase). Tinh thể này được xử lý thêm bằng NaOH tại 100 °C trong 24 giờ để thu được pha nanotube TiO_2.



Hình 1.29 ; a) ảnh SEM của nanotube của HfS_2 b,c) ảnh TEM của các nanotube d) ảnh HREM trong Hình 29d cho thấy rất nhiều các khuyết tật



Hình 1.30; Ảnh TEM a) nanotube TiO_2 đường kính 8 nm và chiều dài tới 100 nm b);chiều dài 50 – 200 nm và đường kính khoảng 10 nm c)ảnh HREM của một nanotube TiO_2

Pha SiO_2 vô định hình có trong sản phẩm này bị loại bỏ bằng cách xử lý hóa học. Nanotube tạo thành bằng phương pháp này có đường kính khoảng 8 nm và chiều dài tới 100 nm (Hình 1.30a). Gần đây các nanotube TiO_2 nhỏ hơn nhiều đã được tổng hợp bằng một cách thức khá đơn giản. TiO_2 có cấu trúc rutile hoặc anatase được xử lý với NaOH và sau đó là với HCl. nanotube TiO_2 thu được có chiều dài 50 – 200 nm và đường kính khoảng 10 nm (Hình 1.30 b). Ảnh HREM (Hình 5.30 c) của

một nanotube TiO_2 như vậy cho thấy rằng các tube có lõi bên trong và có các lớp. Sự hiện diện của các vân chứng tỏ cấu trúc tinh thể của nanotube TiO_2. Các vân song song với nhau trong các lớp tương ứng với khoảng cách khoảng 7 nm, điều này có thể được phát hiện ra giống như là vùng phản xạ rộng bởi tia X và nhiễu xạ electron.

Nanotube của các hợp chất bán dẫn nhóm II-VI như CdS và CdSe được điều chế bằng một phương pháp hóa học đơn giản là tổng hợp có sự trợ giúp của chất hoạt động bề mặt. Đối với nanotube CdS, oxide kim loại được cho phản ứng với chất phản ứng sulfide hóa khi có chất hoạt động bề mặt như Triton 100X trong môi trường kiềm. Để thu được nanotube CdSe, người ta dùng phương pháp tương tự như vậy chỉ có điều là dùng NaHSe thay cho thioacetamide làm chất phản ứng selenide hóa khi có chất hoạt động bề mặt như Triton 100X (Hình 1.31). Cả nanotube CdSe và CdS dường như là đa tinh thể được tạo thành từ sự hợp thể của các hạt nanô. Nanotube của CdSe mặc dù được mở rộng theo một chiều nhưng có sự hạn chế lượng tử và dải hấp phụ là dịch chuyển màu xanh từ 550 nm tới 650 nm trong mẫu khối.

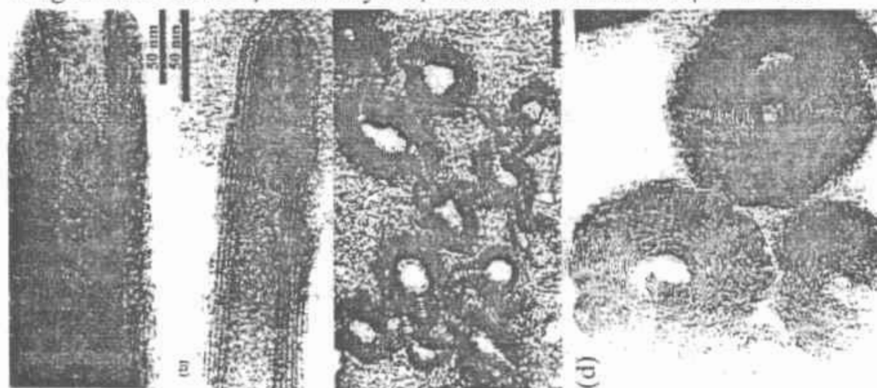


Hình1.31; a,b) Anh TEM của nanotube CdSe;
c)ảnh HREM của nanotube CdSe

Nesper và cộng sự đã tổng hợp được nanotube VO_x ken giữa là alkylammonium bằng phương pháp thủy nhiệt. Tiền chất vanadium alkoxide được thủy phân hóa khi có hexadecylamine và sản phẩm thủy phân (composite cấu trúc dạng lớp của chất hoạt động bề mặt và vanadium oxide) sinh ra nanotube VO_x cùng với một amine được ken giữa trong các điều kiện thủy nhiệt (Hình 1.31a và 1.31b). Tính chất đáng chú ý của nanotube vanadium oxide này là sự có mặt của vanadium trong trạng thái hóa trị hỗn hợp, vì vậy nó có tính oxy hóa khử. Không thể loại bỏ khuôn bằng cách nung nóng do sự bền vững về mặt cấu trúc bị mất đi ở nhiệt độ trên 250 °C. Tuy nhiên, có thể loại bỏ từng phần chất

hoạt động bề mặt trong môi trường axit nhẹ. Các nhà nghiên cứu này sau đó cho thấy rằng alkylamine ken giữa trong khoảng trống giữa các tube có thể được trao đổi bằng các alkylamine khác có chiều dài mạch khác nhau cũng như là các α,ω-diamine. Khoảng cách giữa các lớp trong nanotube VO_x có thể điều chinh được bằng chiều dài của mạch $-CH_2-$ trong khuôn amine.

Hầu hết các nanotube thu được bằng phương pháp thủy nhiệt đều mở. Chỉ một số ít tube đóng có đầu hình chóp nhọn hay phẳng (hình 1.32 a,b,c,). Ảnh TEM mặt cắt ngang của các pha nanotube cho thấy rằng thay vì có hình trụ đồng tâm (nghĩa là các lớp tự cuộn và khép kín lại), các tube được làm từ các cuộn một lớp hay hai lớp có hình thái học dạng ngoằn ngoèo. Các vòng xoắn ốc nhìn thấy trong ảnh có dạng vòng là không khép kín. Các hệ thống vân bất đối xứng ở thành chứng tỏ rằng hầu hết các nanotube là không đối xứng theo hình tròn và có các vết lõm và các lỗ trên lớp. nanotube VO_x ken giữa bởi diamine là các vòng nhiều lớp có các lõi nhỏ và lớp dày, được tạo từ các cụm gồm nhiều lớp vanadium oxde (Hình 1.32d). Nhiều nanotube tạo thành từ các vật liệu dạng lớp có các kiểu khuyết tật khác nhau. Chúng cũng có cấu trúc đầu chóp khác thường. Các nanotube này có các chóp không phải lúc nào cũng là hình cầu. Phạm trù này được Rao và Nath thảo luận chi tiết.



Hình 1.32. a,b,c) Anh TEM của ra nanotube VO_x
d) các cụm gồm nhiều lớp vanadium oxde

III.4. Các tính chất và ứng dụng của nanotube vô cơ

Tính chất và ứng dụng của nanotube vô cơ chưa được nghiên cứu một cách đúng mức. Cấu trúc electron của MoS_2 và WS_2 đã được nghiên cứu ngắn gọn và bản chất bán dẫn của các nanotube vô cơ này được xác nhận. Việc nghiên cứu về các tính chất quang, điện và những tính chất khác của nhiều loại nanotube chalcogenide là cần thiết. Điều này đặc biệt

đúng đối với nanotube của NbS_2 và các vật liệu mà đã được dự đoán là kim loại. nanotube $NbSe_2$ được phát hiện có tính chất kim loại ở nhiệt độ thường, trở nên siêu dẫn tại nhiệt độ thấp hơn. Các tính chất điện tử và quang của nanotube BN chưa được nghiên cứu kỹ lưỡng. Các tính toán về mặt lý thuyết cho thấy rằng nanotube BN cách điện với độ rộng vùng cấm là 5,5 eV.

Giống như carbon nanotube, khả năng tích trữ H_2 của một số nanotube vô cơ cũng rất đáng để nghiên cứu. Các nanotube chalcogenide có khoảng cách Van der Waals giữa các lớp là ~6Å là các ứng viên tiềm năng có khả năng tích trữ. Gần đây đã nanotube BN đã được cho thấy là có thể trữ một lượng H_2 vừa phải. nanotube BN nhiều lớp được tìm thấy là có sức chứa mức hấp thu H_2 từ 1,8 – 2,6% trọng lượng ở áp suất ~10 MPa tại nhiệt độ phòng. Mặc dù giá trị này nhỏ hơn so với giá trị đã công bố của CNTs nhưng cũng cho thấy sự hữu dụng của nanotube BN cho các hệ thống tích trữ hydro. nanotube MoS_2 có thể nạp và phóng điện hóa với điện dung 260 mA h g^{-1} tại nhiệt độ 20 °C, tương ứng với công thức $H_{1,24}MoS_2$. Khả năng tích trữ cao này được cho là do hoạt tính điện hóa - xúc tác mạnh của cấu trúc nanô mao quản cao. Tính chất này có rất nhiều ứng dụng trong pin năng lượng cao.

Tính chất cơ học của nanotube BN cũng đáng để nghiên cứu. Không giống như carbon nanotube, nanotube BN được dự đoán là có tính chất cách điện bền vững không phụ thuộc vào cấu trúc và hình thái học của chúng. Vì vậy, các tube BN có thể được sử dụng làm các thiết bị cách điện nanô cho vật liệu dẫn bọc ngoài như dây kim loại. Nanotube BN điền đầy được mong đợi có ích trong các thiết bị điện tử kích thước nanô và cho việc điều chế sứ cấu trúc nanô.

Nanotube VO_x ken lớp bởi alkylammonium và nanotube ken lớp bởi Mn đã được tiến hành nghiên cứu điện hóa. Các nghiên cứu vôn – ampe tuần hoàn trên nanotube VO_x alkylammonium cho thấy một pic đơn, pic này được mở rộng ra bằng một đỉnh phụ chứng tỏ sự thay thế Na bằng amine. Khả năng phản ứng của ion Li đã được kiểm nghiệm bởi nanotube Mn-VO_x bằng cách cho phản ứng với n-butyllithium và đã thấy rằng mất ~ 2 lithium trên mỗi ion V. Nanotube Mn-VO_x ken giữa bởi Li điện hóa cho thấy rằng 0,5 ion Li trên mỗi nguyên tử V được ken giữa ở trên 2 V. Tính chất này có thể có liên quan với các ứng dụng trong pin.

CNTs đang được sử dụng làm các mũi dò AFM và việc dò được các cấu trúc vô cùng nhỏ là điều hoàn toàn có thể xảy ra. WS_2 có thể được gắn vào mũi dò Si siêu nhọn cũng bằng phương pháp tương tự. Các mũi này được kiểm nghiệm trong kính hiển vi AFM bằng cách chụp ảnh một bản sao có bề mặt riêng lớn, và đã quan sát thấy rằng các mũi nanotube WS_2 tạo ra chất lượng ảnh được cải tiến rõ rệt khi so sánh với ảnh tạo ra bởi các mũi dò Si siêu nhọn thông thường.

Ứng dụng có tính thực tiễn nhất của các nanotube chalcogenide là làm chất bôi trơn đặc. Các chalcogenide Mo và W được sử dụng rộng rãi làm chất bôi trơn đặc. Người ta đã quan sát thấy rằng các hạt nanô WS_2 rỗng có tính chất ma sát tốt hơn và làm chất bôi trơn tốt hơn so sánh với pha khối theo mọi phương diện (tính chịu ma sát, tính chịu mài mòn và thời gian sống của chất bôi trơn). Tính chất ma sát của 2H – MoS_2 và bột WS_2 có thể là do lực van der Waals yếu giữa các lớp, điều này cho phép các màng mỏng dễ dàng trượt lên nhau. Cơ cấu trong cấu trúc nanô WS_2 có khác đôi chút và tính chất ma sát tốt hơn có thể phát sinh từ ma sát lăn do cấu trúc nanô có dạng tròn.

Gần đây đã điều chế được nanotube MoS_2 đầu mở bằng cách phân tách bột ammonium thiomolybdate đã nghiền bi trong môi trường H_2 – thiophene, và nanotube này được sử dụng làm chất xúc tác để điều chế metan từ CO bằng H_2. CO biến đổi thành CH_4 xảy ra tại nhiệt độ thấp hơn nhiều khi so sánh với các hạt MoS_2 đa tinh thể, và không bị hỏng thậm chí sau các chu kì xúc tác liên tục trong 50 giờ. Điều này có ý nghĩa vô cùng quan trọng trong bối cảnh chuyển tiếp năng lượng CO_2 trên toàn cầu.

Nanotube vô cơ đang nổi lên như là nhóm vật liệu đáng chú ý. Mặc dù lĩnh vực nghiên cứu này chỉ mới bắt đầu với các chalcogenide kim loại dạng lớp, nhưng các kết quả gần đây cho thấy rằng các chất vô cơ khác cũng có thể điều chế được dưới dạng nanotube, mà điển hình là oxide kim loại. Chắc chắn là trong tương lai gần rất nhiều loại nanotube vô cơ sẽ được tạo ra. Chúng sẽ bao gồm các nanotube kim loại cũng như là nanotube của các hợp chất vô cơ như MgB_2, GeO_2 và GaSe. Trên thực tế các tính toán về mặt lý thuết dự báo một cấu trúc nanotube GaSe bền vững. Có thể khai thác nhiều loại vật liệu dạng lớp cho mục đích này.

Chương 2

SỢI NANO

I. Giới thiệu chung

Cấu trúc nanô một chiều (1D) như sợi nanô, thanh nanô và dải nanô là các kiểu mẫu sinh động để nghiên cứu sự phụ thuộc của tính chất truyền electron, tính chất quang, tính chất cơ và các tính chất khác vào sự hạn chế về kích thước và chiều. Sợi nanô ngày càng đóng vai trò quan trọng làm các thành phần kết nối và các thành phần hoạt động trong các thiết bị kích thước nanô. Một phương diện quan trọng của sợi nanô liên quan đến việc tự lắp ráp của các nguyên tử riêng rẽ thành cấu trúc nanô 1D độc nhất này theo kiểu điều khiển được. Các phương pháp hóa học ưu tú đã được tìm ra để chế tạo các cấu trúc nanô không chiều (zero-dimentional) (tinh thể nanô hoặc chấm lượng tử) có kích cỡ điều chỉnh được từ nhiều loại vật liệu. Việc tổng hợp sợi nanô có thành phần, kích cỡ, độ tinh khiết và độ kết tinh điều chỉnh được đòi hỏi phải hiểu một cách đúng đắn về các quá trình tạo nhân và phát triển ở phạm vi nanô. Cấu trúc nanô 1D được chế tạo gần đây bằng công nghệ quang khắc nanô như viết bằng chùm tia điện tử hay viết bằng chùm ion hội tụ, tạo hình bằng đầu dò và khắc bằng tia X. Các phương pháp này nhìn chung là không mang lại nhiều lợi nhuận và có thể nhanh chóng sản xuất với số lượng lớn cấu trúc nanô 1D cho nhiều loại vật liệu. Các phương pháp hóa học tỏ ra có ưu thế hơn và tạo ra các phương pháp khác để tạo ra cấu trúc nanô 1D. Đã có một số nghiên cứu đề cập đến việc tổng hợp, nghiên cứu tính chất, tính tự lắp ráp và các ứng dụng của sợi nanô. Đã tìm ra một số cách để phát triển sợi nanô bán dẫn như phá hủy laser, lắng đọng bốc hơi hóa học (CVD) và phương pháp dùng khuôn. Các phương pháp phá hủy laser và dùng khuôn có thể chế tạo được sợi nanô với số lượng lớn, nhưng lại không thể điều chỉnh được thành phần, kích cỡ hay hướng của sợi nanô. Các phương pháp hóa học bao gồm các phương pháp pha hơi và dung dịch và các phương pháp tiền chất, cũng như các phương pháp nhiệt dung môi, thủy nhiệt và carbo hóa nhiệt.

II. Phương pháp tổng hợp

Một trong các phạm trù của cấu trúc 1D liên quan đến sự kết tinh, ở đó sự phát triển của một chất rắn từ pha hơi, pha lỏng hay pha rắn đều liên quan đến sự tạo nhân và phát triển. Khi nồng độ của các đơn nguyên xây dựng (các nguyên tử, ion hay phân tử) của chất rắn trở nên đậm đặc, chúng kết tụ lại thành các hạt nhân nhỏ hay cụm thông qua sự tạo nhân đồng nhất. Các cụm có vai trò làm các hạt để phát triển lên thành các cụm lớn hơn. Đã tìm ra một số phương pháp hóa học để tạo ra sợi nanô 1D có đường kính được điều chỉnh ở các mức độ khác nhau. Các phương pháp này bao gồm: (1) sử dụng cấu trúc tinh thể học không đẳng hướng của chất rắn để tạo điều kiện phát triển sợi nanô 1D; (2) sử dụng mặt phân cách rắn – lỏng để giảm tính đối xứng của hạt; (3) dùng các khuôn (có hình thái học 1D) để điều khiển sự hình thành của sợi nanô; (4) sử dụng phương pháp giám sát siêu bão hòa để biến đổi cách phát triển của hạt; (v) sử dụng các tác nhân bịt đầu (capping agent) để điều khiển về mặt động học tốc độ phát triển của các mặt của hạt và (6) sử dụng cách tự lắp ráp của cấu trúc nanô 1D. Có thể phân loại các phương pháp này thành: (i) phát triển sợi nanô trong pha khí; (ii) các phương pháp nền dung dịch để tạo thành sợi nanô.

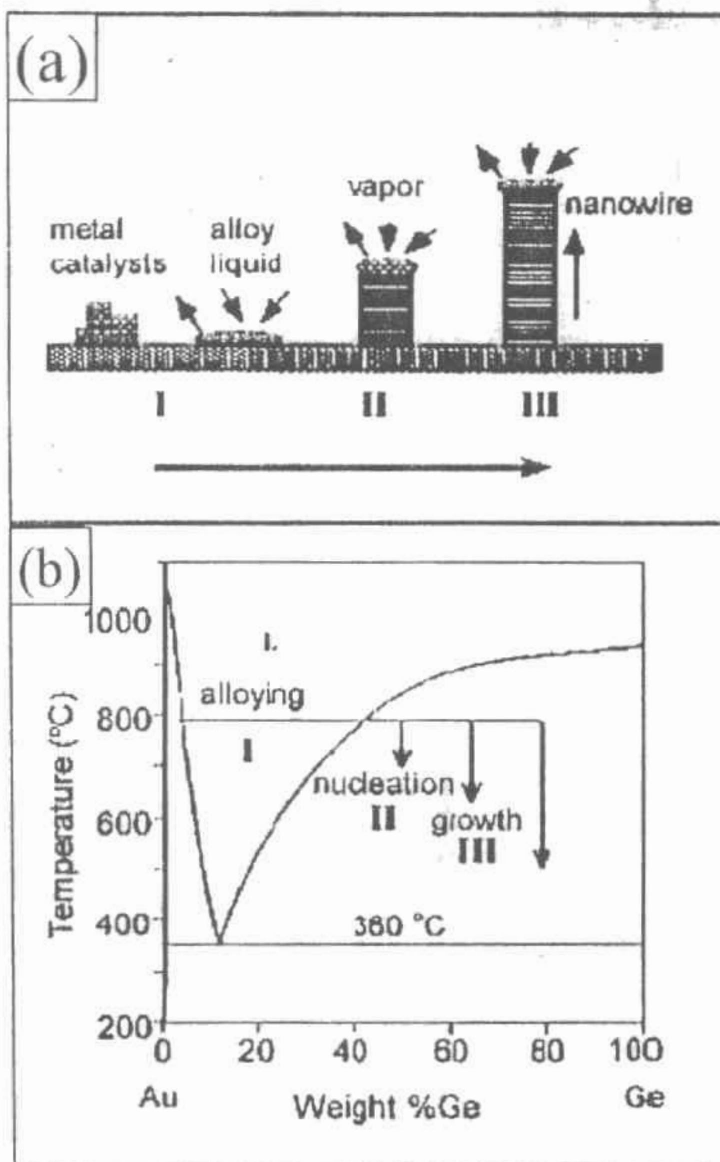
II.1. Phát triển sợi nanô bằng pha khí

Phát triển bằng pha khí thường được sử dụng để chế tạo sợi nanô. Bắt đầu bằng phương pháp bay hơi đơn giản trong môi trường thích hợp để tạo ra các sợi nanô nguyên tố hoặc sợi nanô oxide, sau đó các phương pháp hơi – lỏng – rắn, hơi – rắn và các phương pháp khác được sử dụng.

II.1.1. Phát triển hơi – lỏng – rắn

Sự phát triển của sợi nanô thông qua phản ứng pha khí liên quan đến quá trình hơi – lỏng – khí (VLS) đã được nghiên cứu mạnh mẽ. Wagner trong các nghiên cứu của ông về sự phát triển của các tinh thể dạng sợi đơn tinh thể lớn công bố năm 1960 đã đề xuất cơ chế phát triển thông qua phản ứng pha khí liên quan đến quá trình gọi là hơi – lỏng – rắn (VLS). Theo cơ chế này, sự phát triển tinh thể không đẳng hướng được thúc đẩy bởi sự hiện diện của mặt phân cách hợp kim lỏng– rắn. Cơ chế của ông được chấp nhận rộng rãi và được áp dụng để giải thích sự phát triển của các sợi nanô Si, Ge và các sợi nanô khác.

Sự phát triển của sợi nanô Ge bằng cách dùng cụm Au làm dung môi tại nhiệt độ cao có thể giải thích dựa trên sơ đồ hai pha Ge- Au trong Hình 2-1. Ge và Au sẽ tạo thành một hợp kim lỏng khi nhiệt độ cao hơn



Hình 2.1.Quá trình phát triển sợi nanô Ge (I,II,III)
B)sơ đồ hai pha Ge-Au sự phát triển của sợi nanô Ge bằng cách dùng cụm Au làm dung môi

điểm nhiệt độ Eutecti (363°C) như trong Hình 2.1 a-I. Bề mặt lỏng có hệ số cư trú lớn (accommodation coefficient) và vì vậy là thường là vị trí lắng đọng ưu tiên của hơi Ge bay vào. Sau khi hợp kim lỏng trở nên bão

hòa bởi Ge, sự phát triển sợi nanô Ge bắt đầu diễn ra bằng cách kết tủa trên mặt phân cách rắn – lỏng (Hình 2.1 a-II, a-III). Thời gian quan sát thực tế sự phát triển sợi nanô Ge trong kính hiển vi điện tử truyền dẫn (TEM) nhiệt độ cao *in situ* cho thấy một loạt các ảnh TEM phản ánh trực tiếp cơ chế VLS đã biết. Phương pháp VLS đã được sử dụng để chế tạo cấu trúc 1D có đường kính 1-100 µm (tinh thể dạng sợi) trong những thập kỷ trước. Bằng cách điều khiển sự tạo nhân và phát triển ta có thể tạo ra được các tinh thể dạng sợi nanô bán dẫn (ví dụ như InAs, GaAs) bằng cách sử dụng epitaxy pha hơi kim loại hữu cơ. Có một số công bố về sự phát triển VLS của các chất bán dẫn nguyên tố (ví dụ như Si và Ge), các chất bán dẫn III-V (GaAs, InP, InAs), chất bán dẫn II-VI (ZnS, CdS, CdSe), các oxide (ZnO, SiO_2). Lieber và cộng sự đã phát triển và tối ưu hóa phương pháp VLS dựa trên phá hủy laser để tạo ra các sợi nanô chất bán dẫn có các thành p. Các nghiên cứu TEM cho thấy sản phẩm thu được sau khi phát triển VLS có cấu trúc giống sợi chiếm đa số với đường kính đồng nhất một cách đáng chú ý là 10 nm và chiều dài >1 µm. Khi biết được sơ đồ pha cân bằng ta có thể dự đoán các chất xúc tác và các điều kiện phát triển cho phương pháp VLS. Bằng cách áp dụng phương pháp VLS, Lee và cộng sự đã tổng hợp được với số lượng lớn sợi nanô chất bán dẫn kích cỡ đồng nhất, rất dài và tinh khiết cao bằng cách áp dụng phá hủy laser và bay hơi nhiệt bột chất bán dẫn trộn với kim loại hoặc chất xúc tác oxide gần khác nhau.

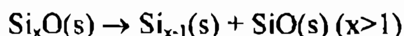


Hình 2.2. Ảnh TEM a) sợi nanô Si ,b) hình dạng của sợi Si, c) ảnh HREM của Si

II.1.2.Phát triển với sự trợ giúp của oxide

Không giống như cơ chế VLS đã tồn tại trong một thời gian dài, Lee và cộng sự gần đây đã đề xuất một phương pháp phát triển sợi nanô mới gọi là phát triển sợi nanô trợ giúp bằng oxide. Họ công bố việc tổng hợp

và nghiên cứu tính chất quang của sợi nanô GaAs thu được bằng phá hủy laser trợ giúp bằng oxide hỗn hợp của GaAs và Ga_2O_3. Sợi nanô GaAs có chiều dài lên tới hàng chục micromet và đường kính trong khoảng từ 10-120 nm, và đường kính trung bình là 60 nm. Các sợi nanô này có một lớp oxide mỏng bao quanh và một lõi GaAs tinh thể có hướng phát triển [111]. Cơ chế phát triển sợi nanô trợ giúp bằng oxide còn được áp dụng cho việc chế tạo sợi nanô Si. Sự phát triển của sợi nanô Si được tăng lên nhiều khi sử dụng bột Si có chứa SiO_2. Wang và cộng sự đã tổng hợp được sợi nanô Si có kích cỡ đồng đều bằng cách phá hủy laser bột Si tinh khiết cao trộn lẫn với SiO_2. Đã thu được một lượng lớn sợi nanô Si bằng cách trộn với tỷ lệ 30%–70% SiO_2 vào bột Si. SiO_2 đóng vai trò then chốt trong việc nâng cao khả năng hình thành và phát triển của sợi nanô Si. Trong cơ chế phát triển trợ giúp bởi oxide này, pha hơi của Si_xO (x>1) sinh ra bằng bay hơi do nhiệt hoặc phá hủy laser là yếu tố chủ chốt.



$$Si_xO(s) \rightarrow Si_{x-1}(s) + SiO(s)\ (x>1)$$



$$2SiO(s) \rightarrow Si(s) + SiO_2(s)$$

Sợi nanô Si tổng hợp bằng sử dụng các hàm lượng SiO_2 khác nhau là giống về mặt cấu trúc ngoại trừ một điều là các bề mặt Si-oxide bên ngoài của sợi nanô tổng hợp từ hỗn hợp có hàm lượng SiO_2 cao khá thô ráp. Đường kính của sợi nanô đo được từ ảnh TEM trong khoảng từ 9 – 12 nm. Hầu hết các sợi nanô đều gần như thẳng. Rõ ràng là, cường độ của vòng nhiễu xạ Si (111) lập phương có đặc điểm cấu tạo của tinh thể Si trong sợi nanô. Điều này chứng tỏ rằng các tinh thể này trong sợi nanô cần có một hướng giống nhau, nghĩa là sợi nanô Si cần có hướng phát triển đồng dạng.

II.1.3. Phát triển hơi – rắn

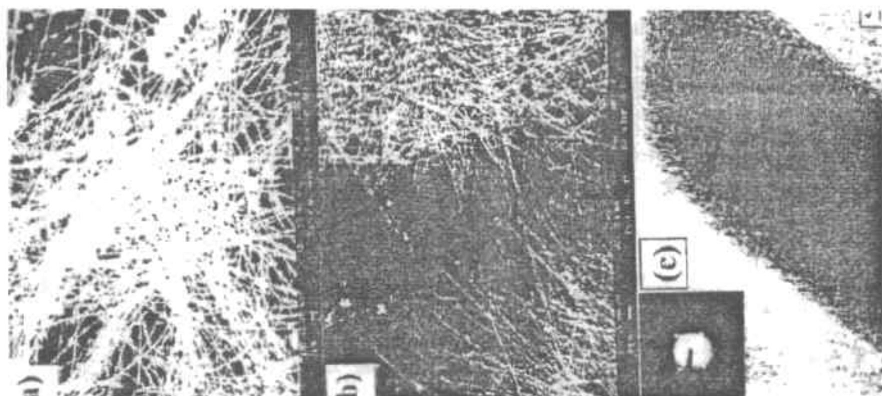
Bên cạnh cơ chế VLS, phương pháp pha hơi – rắn (VS) cổ điển để phát triển tinh thể dạng sợi cũng thu hút sự chú ý để phát triển vật liệu 1D kích thước nanômet. Theo phương pháp này, pha hơi trước tiên được tạo ra bằng bay hơi, khử hóa học hoặc phản ứng dạng khí. Pha hơi sau đó được chuyển đến và ngưng tụ trên một nền. Phương pháp VS đã được sử dụng để điều chế oxide, tinh thể dạng sợi kim loại có đường kính micromet. Do vậy có thể tổng hợp được cấu trúc nanô 1D bằng phương pháp VS nếu có thể điều khiển được sự tạo nhân và tiếp theo là quá trình phát triển của nó. Bằng phương pháp VS người ta đã thử tổng hợp sợi nanô cho các oxide của Zn, Sn, In, Cd, Mg và Ga. Seo và cộng sự đã tổng hợp được sợi nanô gallium phosphide tinh thể đơn có đường kính trung bình 40 nm và chiều dài lên tới 300 μm bằng việc làm thăng hoa bột gallium phosphide đã nghiền bi. Lee và cộng sự đã tổng hợp được

một lượng lớn sợi nanô Si (có đường kính 6 – 28 nm, dài gần 1mm) bằng cách thăng hoa dễ dàng bột SiO. Việc thăng hoa bằng nhiệt bột SiO tạo ra hơi SiO, hơi này phải chịu phản ứng dị phân, sau đó được lắng đọng tại nhiệt độ ~930°C để tạo thành sợi nanô chứa lõi Si tinh thể và màng bọc SiO_2 vô định hình. Trục của sợi nanô Si này gần như là dọc theo hướng . Phương pháp này có ưu điểm hơn phương pháp phát triển bằng xúc tác trợ giúp bằng laser do nó có thể tạo ra sợi nanô có độ tinh khiết cao mà không bị kim loại bám bẩn. Gần đây, Ma và cộng sự đã điều chế được sợi nanô Si có đường kính nhỏ (1-7 nm) bằng cách sử dụng phương pháp trợ giúp bằng oxide nói trên. Họ đã thu được sợi nanô Si có các mặt, bền vững liên kết với hydro sau khi khử màng bọc SiO_2 bằng cách nhúng sợi nanô này vào axit hydrofluoric. ảnh hiển vi quét tunen (STM) của sợi nanô Si này cho thấy hình ảnh phân giải tự động với hai loại bề mặt sợi nanô đó là bề mặt Si (111)-(1 × 1) liên kết với hydro và bề mặt Si (001)-(1 × 1) tương ứng với SiH_3 trên Si (111) và SiH_2 trên Si (001). Điều thú vị là các bề mặt sợi nanô Si liên kết với hydro này là bền vững với oxy hóa hơn bề mặt phiến Si được xử lý tương tự. Đo quang phổ quét tunen (STS) cho thấy rằng vùng cấm điện tử tăng lên khi đường kính sợi nanô Si giảm xuống từ 1,4 eV đối với đường kính 7 nm tới 3,5 eV đối với đường kính 1,3 nm. Wang và cộng sự đã công bố việc tổng hợp các cấu trúc nanô khác như đài nanô oxide bằng cách cho bay hơi dễ dàng các bột oxide kim loại thương mại ở nhiệt độ cao.

II.1.4. Các phản ứng carbon hóa nhiệt

Cần nhớ rằng nhiều loại sợi nanô oxide, nitride và nguyên tố có thể được tổng hợp bằng các phản ứng carbo hóa nhiệt. Ví dụ như, carbon (than hoạt tính hoặc carbon nanotube) hỗn hợp với một oxide tạo ra các chất oxide hoặc hơi oxide hóa trị thấp (suboxide vapor), các chất này phản ứng với các chất phản ứng khác (O_2, N_2 hay NH_3) để tạo ra sợi nanô mong muốn. Vì vậy, sợi nanô GaN được tạo ra bằng cách đốt nóng hỗn hợp của Ga_2O_3 và carbon trong N_2 hoặc NH_3. Sợi nanô silicon cũng có thể được tạo ra bằng cách đốt SiO_2 với carbon trong môi trường khí thích hợp.

Yang và cộng sự đã công bố việc tổng hợp các sợi nanô MgO, Al_2O_3, ZnO, SnO_2 bằng phương pháp khử carbon hóa nhiệt. Gundiah và cộng sự đã dùng phương pháp pha hơi gián tiếp thông qua quá trình khử carbo hóa nhiệt để tổng hợp sợi nanô silicon carbide, silicon oxynitride và silicon nitride. Phương pháp đơn giản nhất để thu được sợi nanô β-SiC đó là đốt nóng gel silic với than hoạt tính ở nhiệt độ 1360°C trong H_2 hoặc NH_3 (Hình 2.3).



Hình 2.3. a) Anh SEM, b) ảnh TEM, c) ảnh HREM của sợi nanô β-SiC

Nếu tiến hành khi có hạt sắt xúc tác thì phản ứng tương tự tại nhiệt độ 1200°C sẽ tạo ra sợi nanô α-Si_3N_4 và sợi nanô Si_2N_2O ở nhiệt độ 1100°C. Phương pháp khác để tạo ra sợi nanô Si_3N_4 đó là đốt MWNTs với gel silic ở nhiệt độ 1360°C trong môi trường NH_3. Khi có thêm các hạt sắt xúc tác, phương pháp thu được sợi nanô Si_3N_4 dưới dạng tinh khiết. Sự tạo thành carbide diễn ra theo hai bước (bước I và bước II được trình bày dưới đây), ban đầu carbon khử SiO_2 thành oxit silicon hóa trị thấp dễ bay hơi và sau đó tạo thành carbide.



$$SiO_2 + C \rightarrow SiO + CO \quad (1)$$



$$SiO + 2C \rightarrow SiC + CO \quad (2)$$

Do vậy, bằng cách dùng nguồn carbon thích hợp với gel silic trong điều kiện carbo hóa nhiệt ta có thể thu được sợi nanô nitride hoặc sợi nanô carbide. Bằng carbon nanotube phản ứng diễn ra theo một bước (bước III dưới đây) để tạo ra sợi nanô Si_3N_4:



$$3\ SiO_2 + 6\ C + 4\ NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 6H_2 + 6\ CO \quad (III)$$

Vai trò của hạt sắt xúc tác trong các phản ứng ở trên là thúc đẩy sự khử oxy từ silic. Oxide sắt tạo ra trong các phản ứng này có thể dễ dàng trở lại dạng kim loại trong môi trường khí khử. Tương tự như vậy, ngoài sợi nanô Gundiah và cộng sự đã tiến hành chuyển tiếp bột Ga_2O_3 thành các phiến nanô và dải nanô trong các điều kiện carbo hóa nhiệt. Họ đã điều chế được nhiều cấu trúc nanô β-Ga_2O_3 khác nhau bằng cách tiến hành phản ứng của gallium oxide với than hoạt tính và carbon nanotube (Hình 2.4a và b). Tốc độ dòng của khí Ar quyết định hình thái học của cấu trúc nanô thu được: chủ yếu thu được sợi nanô mỏng khi tốc độ dòng argon nhanh trong khi đó tốc độ dòng argon rất chậm thì chủ yếu thu được dải nanô Ga_2O_3. Phản ứng của bột Ga_2O_3 với than hoạt tính chủ yếu tạo ra các phiến nanô và thanh nanô. Các phương pháp sử dụng trong

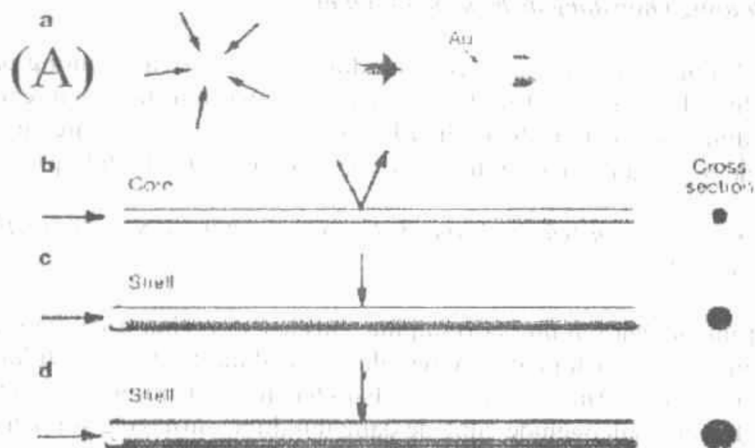
nghiên cứu này là rất đáng chú ý do chúng tạo ra sợi nanô và dải nanô với hiệu suất cao. ảnh HREM trong Hình 2.4c cho thấy rằng các sợi nanô Ga_2O_3 này là đơn tinh thể có hướng phát triển vuông góc với mặt (102). Deepak và cộng sự đã điều chế được sợi nanô gallium nitride bằng cách sử dụng một số phương pháp trong đó có sử dụng các khuôn carbon nanotube hay hạt kim loại xúc tác Fe (Ni). Các nanotube GaN này là đơn tinh thể, có cấu trúc vuazite, và có bề mặt riêng lớn với chiều dài lên tới phạm vi micron.

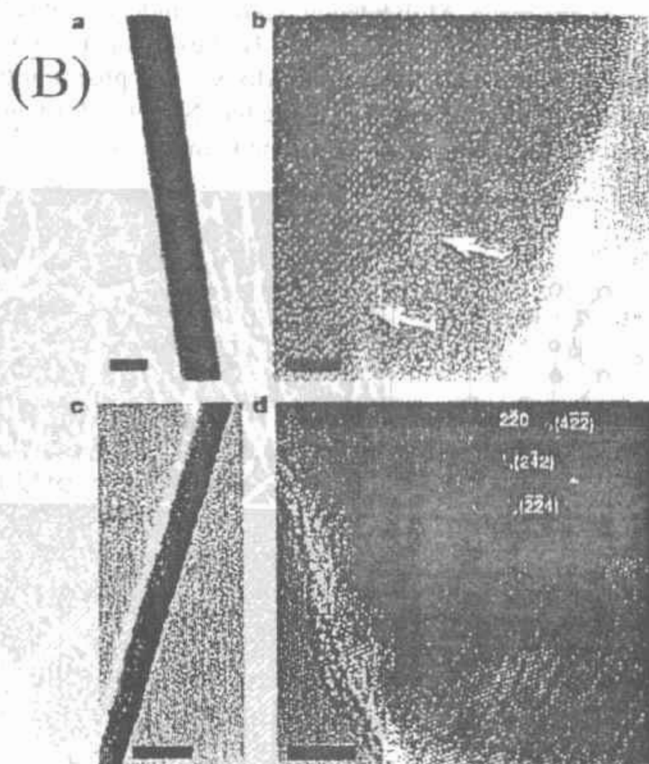


Hình 2.4; a,b) ảnh TEM của cấu trúc nanô β-Ga_2O_3
c, ảnh HREM cấu trúc tinh thể nanô β-Ga_2O_3

II.2. Các phương pháp khác trong pha khí

Chen và cộng sự đã công bố việc tổng hợp các loại sợi nanô chất bán dẫn của các hệ silicide kim loại. Trong quá trình điều chế, họ cho một lượng đơn lớp phủ Er lắng đọng trên Si (001) phản ứng với đế để tạo ra sợi nanô epitaxy của $ErSi_2$ tinh thể. Sợi nanô $ErSi_2$ đã lắng đọng có chiều cao <1 nm, độ rộng vài nanômet, có chiều dài tới micron, thẳng về mặt tinh thể với hướng Si <110>. Lauhon và cộng sự đã phát triển các dị cấu trúc sợi nanô một lõi – nhiều vỏ và cấu trúc một lõi – một vỏ bằng phương pháp lắng đọng bay hơi hóa học (CVD) có thể điều chỉnh được thành phần cấu trúc. Bằng cách dùng phương pháp này, các sợi nanô được phát triển bằng cách tích tụ dần dần các vỏ mỏng và đồng nhất xung quanh một cụm các nguyên tử vàng có kích cỡ nanômet (Hình 2.5). Các dây nanô có các vỏ silicon pha tạp với boron bao quanh silicon bên trong, cũng như là silicon bao phủ xung quanh một lõi oxide silicon. Các sợi nanô này có đường kính chỉ 50 nm và chứa lõi germanium được bọc bởi vỏ silicon.





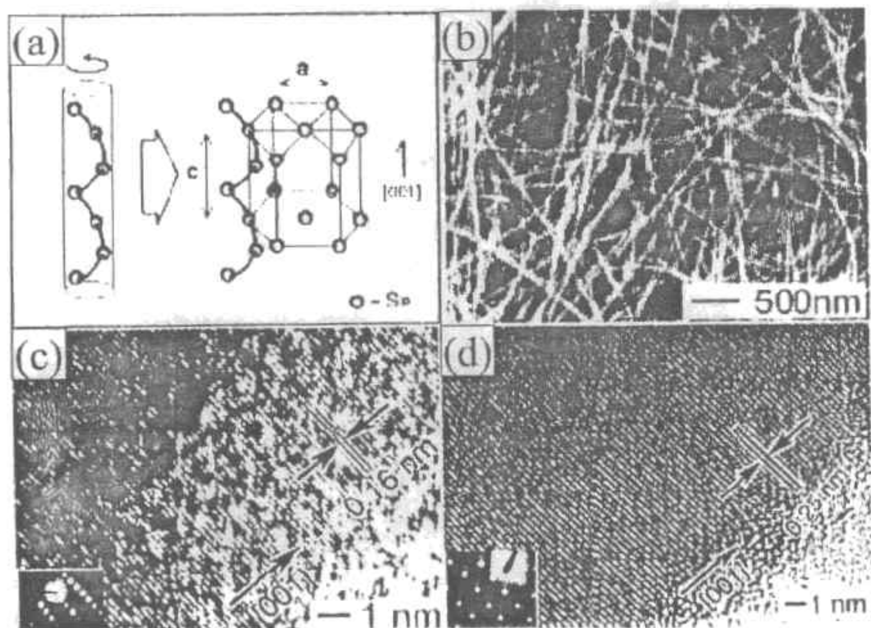
Hình 2.5; Chế tạo dây nano(core-shell) bằng phương pháp (CVD) ảnh TEM của sản phẩm; b) Si-Si nanowires ,c) Ge-Si nanoweires, d) Si/p-Si core-shell

II.3. Phương pháp dung dịch chế tạo sợi nanô

Cách tổng hợp sợi nanô này là áp dụng sự phát triển dị hướng được điều khiển bởi cấu trúc tinh thể học của một chất rắn; hoặc hạn chế và điều chỉnh bằng khuôn; hoặc điều khiển về mặt động học bằng sự siêu bão hòa; hoặc bằng cách sử dụng các cấu tử khống chế thích hợp.

II.3.1. Chế tạo cấu trúc tinh thể dị hướng cao bằng các phương pháp không dùng khuôn

Rất nhiều chất rắn như polysulphur nitride $(SN)_x$ phát triển thành cấu trúc nanô 1D và cách phát triển này được xác định bởi liên kết dị hướng cao trong cấu trúc tinh thể học. Các chất khác như selenium, tellurium và molybdenum chalcogenide cũng dễ dàng thu được dưới dạng sợi nanô do liên kết dị hướng, điều này khiến sự kết tinh diễn ra dọc theo trục c, tạo điều kiện cho liên kết cộng hóa trị mạnh hơn lấn át lực van der Waals tương đối yếu giữa các mạch. Molybdenum chalcogenide với công thức hóa học chung là $M_2Mo_6X_6$ (M = Li, Na; X = Te, Se) có các mạch tuyến tính sáu cạnh xếp chặt khít có công thức là Mo_6X_6. Khi phân tán trong dung môi phân cực cao như dimethylsulfoxide hay N-methylformamide, chúng chủ yếu tồn tại dưới dạng mạch có đường kính ~2 nm.

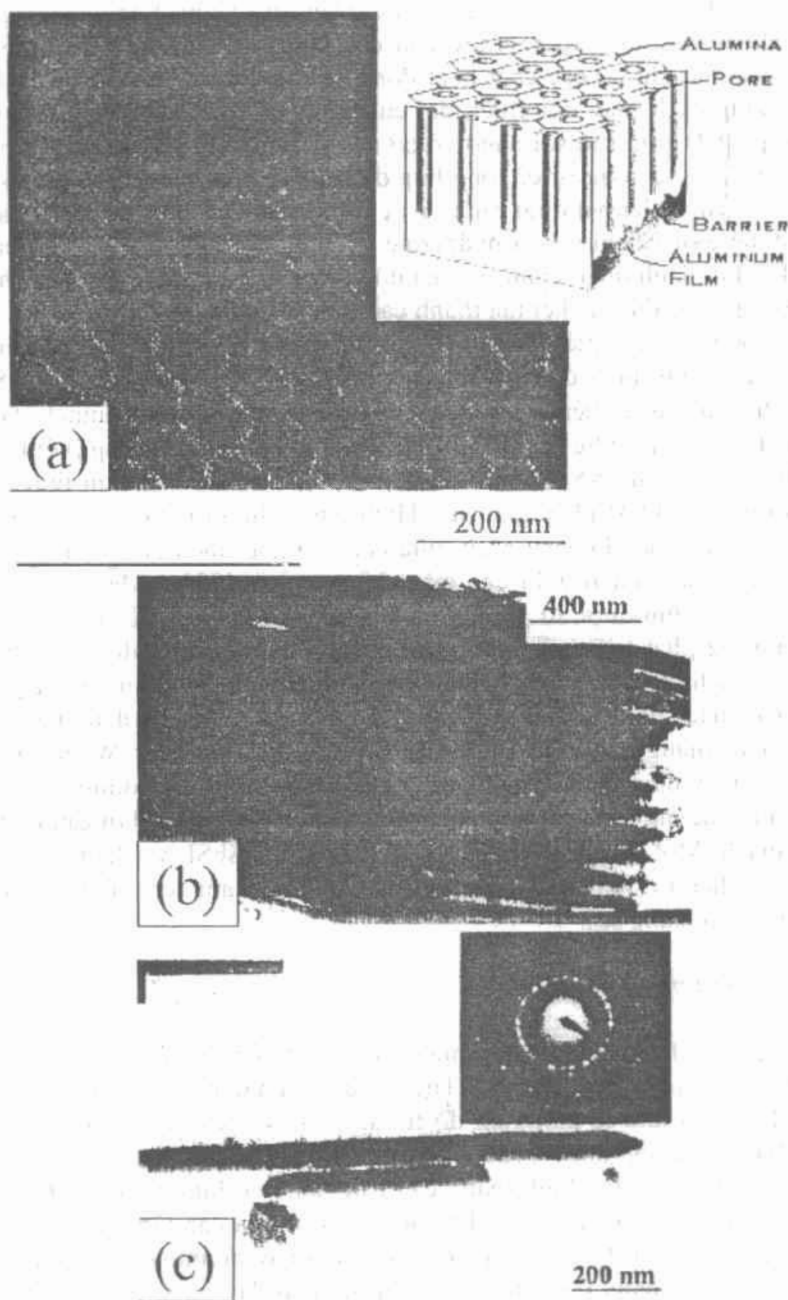


Hình 2.6. a) Cấu trúc mạng tinh thể của Se, b) ảnh SEM của t-Se nanoweires c) ảnh TEM của Se nanoweires d) ảnh TEM của Ag2Se

Một số mạch có thể kết tụ lại thành các bó hay các thớ với mặt cắt ngang có đường kính ~1 μm và chiều dài lên tới ~1 μm. Yang và cộng sự đã nghiên cứu cách tự tổ chức của các dây phân tử này ($Li_2Mo_6Se_6$) thành các bó khi có các chất hoạt động bề mặt hữu cơ có điện tích trái dấu. Bằng cách thay đổi chiều dài của phân tử chất hoạt động bề mặt, khoảng cách giữa các sợi nanô vô cơ này có thể thay đổi trong phạm vi 2- 4 nm. Xia và cộng sự đã tổng hợp dạng huyền phù/ phân tán chất keo hình cầu của selen vô định hình (a-) có đường kính ~300 nm bằng cách cho dòng axit selenious và hydrazine chảy ngược nhau ở nhiệt độ cao. Sau khi làm lạnh huyền phù ở nhiệt độ phòng một lượng nhỏ selen phân tán trong dung dịch sẽ kết tủa thành các tinh thể nanô của Se tam giác (*t*-Se). Trong khi hóa già dạng phân tán này trong bóng tối, a-Se sẽ phân tán chậm trong dung dịch và sau đó sẽ kết tinh rất chậm trên hạt *t*-Se. Bản chất dị hướng bên trong của khối cấu thành *t*-Se, các mạch dạng xoắn của nguyên tử Se (Hình 2.6 a) dưới dạng tam giác lắp ráp (kết tinh) thành các sợi nanô *t*-Se (Hình 2.6b). Mỗi sợi nanô là một đơn tinh thể, như trong ảnh TEM phân giải cao (Hình 2.6c) ghi được tại viền của một sợi nanô, cho thấy khoảng cách giữa các vân giao thoa là 0,16 nm, phù hợp với khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng {003}. Mẫu nhiễu xạ điện tử (ED) thu được từ phần giữa của các sợi nanô riêng rẽ chứng tỏ rằng hướng phát triển của (hình nhỏ trong Hình 2.6c) là dọc theo trục <001>. Cách giải thích hợp lý cho sự hình thành của sợi nanô Se hay Te đó là các mạch dạng xoắn (sơ đồ trong Hình 2.6a) có thể dễ dàng kết hợp thành các mạng sáu cạnh thông qua tương tác van der Waals. Các phương pháp điều khiển không dùng khuôn này có thể áp dụng cho các chất rắn khác mà cấu trúc tinh thể học của chúng có dạng khối cấu thành dạng mạch. Một số các ví dụ tiêu biểu khác đó là SbSI, vật liệu sắt điện và quang điện tử; $K_2[Pt(CN)_4]$, chất bán dẫn vùng cấm hẹp, kết tinh dưới dạng tinh thể dạng sợi.

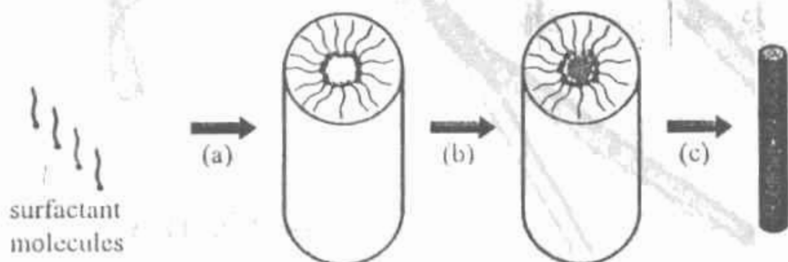
II.3.2. Tổng hợp sử dụng khuôn

Tổng hợp điều chỉnh bằng khuôn là một phương pháp thuận tiện và linh hoạt để tạo ra cấu trúc 1D. Theo phương pháp này, khuôn có chức năng đơn giản như là một giàn đỡ tương phản với các vật liệu khác có hình thái học giống nhau được tổng hợp. Nói cách khác, các vật liệu tạo thành *in situ* được tạo hình thành cấu trúc nanô có hình thái học bù trừ với hình dạng của khuôn. Các khuôn này có thể là các rãnh kích thước nanô bên trong vật liệu mao quản trung gian hay alumina mao quản và màng polycarbonate. Các khuôn này được điền đầy bằng cách (i) dùng phương pháp dung dịch hay (ii) dùng phương pháp sol-gel hay (iii) áp dụng phương pháp điện hóa để tạo ra sợi nanô 1D. Các sợi nanô đã tạo ra



Hình 2.7. a)Ảnh TEM của In230 nanoweires, b) In 230/AAM
c) In 230 nanoweires

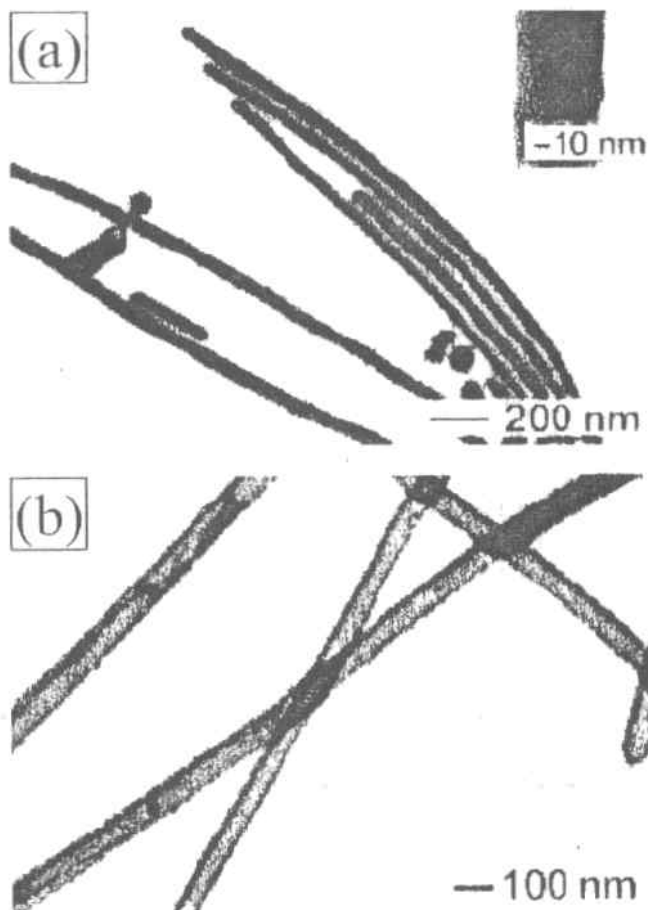
có thể được lấy ra khỏi khuôn bằng cách loại bỏ có chọn lọc khuôn chủ. Khác với màng polymer, màng AAO mao quản chứa các mạng mao quản hình trụ 2D sắp xếp dạng sáu cạnh có kích cỡ đồng nhất được tổng hợp bằng cách xử lý anode các lá nhôm trong môi trường axit (Hình 2.7a). Rất nhiều vật liệu đã được tổng hợp dưới dạng sợi nanô bằng cách sử dụng các màng nhôm anode mao quản (AAM) trong quá trình tạo khuôn, bao gồm nhiều loại vật liệu vô cơ như Au, Ag, Pt, TiO_2, MnO_2, ZnO, SnO_2, các polymer dẫn điện như: polypyrrole, poly(3-methylthiophene), và polyaniline và các nanotube. Hình 2.7b là là các sợi nanô có trật tự sắp xếp đồng nhất trong các rãnh nanô của AAM trật tự sáu cạnh bằng cách oxy hóa mạng sợi nanô In đã kết tủa điện phân trong các rãnh nanô của AAM. Hình 2.7c là ảnh TEM của sợi nanô In_2O_3 sau khi khử AAM khỏi mẫu In_2O_3/AAM bằng cách hòa tan AAM trong dung dịch NaOH sau đó rửa nhiều lần với nước cất. Ngoài màng alumina và polymer, với diện tích bề mặt lớn và kích cỡ mao quản đồng nhất, vật liệu silic mao quản trung gian (MCM- 41 hay SBA-15) đã được sử dụng làm khuôn thành công để tổng hợp sợi nanô polymer và sợi nanô vô cơ. Sợi nanô Ag có đường kính đồng nhất từ 5- 6 nm và bề mặt riêng lớn giữa 100 và 1000 đã được tổng hợp bằng tẩm dung dịch $AgNO_3$ vào khuôn SBA- 15 hay MCM- 41 sau đó tiến hành nhiệt phân. Tương tự sợi nanô Ge đã được tổng hợp thành công trong rãnh trung gian MCM- 41.



Hình 2.8. Cấu trúc pha trung gian tự lắp ráp từ các chất hoạt động bề mặt

Cấu trúc pha trung gian tự lắp ráp từ các chất hoạt động bề mặt (Hình 2.8) tạo ra các loại khuôn linh hoạt và hữu dụng đê tạo ra cấu trúc nanô 1D với số lượng lớn. Chúng ta biết rằng các phân tử chất hoạt động bề mặt nồng độ miken ngưỡng sắp xếp ngẫu nhiên thành các miken dạng thanh. Có thể dùng trực tiếp cấu trúc dị hướng này làm khuôn mềm để thúc đẩy thanh nanô được tạo thành khi đi với một phản ứng hóa học hay điện hóa thích hợp. Chất hoạt động bề mặt này cần phải được loại bỏ có lựa chọn để thu được các mẫu thanh nanô và sợi nanô tương đối tinh khiết. Dựa trên nguyên tắc này, các sợi nanô CuS, CuSe, CdS, CdSe,

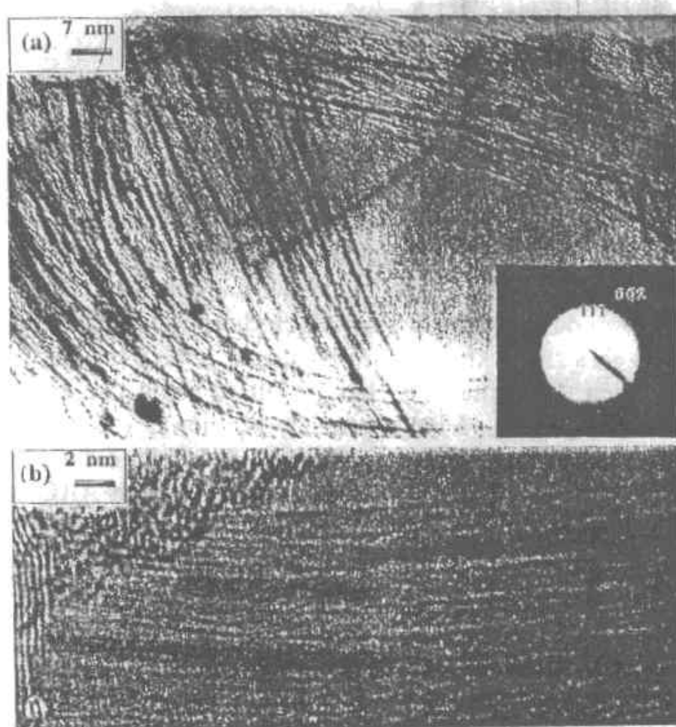
ZnS và ZnSe đã được phát triển có chọn lọc bằng cách dùng các chất hoạt động bề mặt như Na-AOT hay Triton X với nồng độ đã biết.



Hình 2.9. a) Ảnh TEM của cáp nano Ag nanoweires, vỏ SiO2
b) Anh TEM của nanotub Ag/Sio2

Tự sợi nanô có thể được sử dụng làm khuôn để tạo thành sợi nanô của các vật liệu khác. Khuôn này có thể được phủ lên trên sợi nanô (phương pháp vật lý) tạo thành cáp nanô đồng trục, hoặc có thể phản ứng với sợi nanô để tạo thành một vật liệu mới. Theo phương pháp vật lý (phủ dung dịch hay sol- gel), bề mặt của sợi nanô có thể được phủ trực tiếp bằng các vỏ bảo vệ làm từ một vật liệu khác để tạo thành cáp nanô đồng trục. Sau đó phân tán sợi nanô ban đầu có thể tạo thành nanotube của vật liệu phủ bên trên. Phương pháp phủ sol- gel là phương pháp chung để tổng

hợp cáp nanô đồng trục có chứa các lõi kim loại dẫn điện và vỏ cách điện. Bề dày của vỏ SiO_2 có thể điều chỉnh trong phạm vi 2-100 nm bằng cách thay đổi nồng độ của tiền chất và thời gian lắng đọng. Hình 2.9a là ảnh TEM của một mẫu cáp đồng trục tiêu biểu, lõi Ag trong vỏ SiO_2 thu được bằng cách phủ silic dẫn xuất từ tiền chất sol- gel lên trên sợi nanô Ag. Việc loại bỏ chọn lọc lõi bạc bằng cách hòa tan trong ammonia tạo ra một tube silic như trong Hình 2.9b. Sợi nanô đơn tinh thể Ag_2Se (tứ diện) có đường kính nhỏ hơn 40 nm đã được tổng hợp thành công thông qua một phản ứng kiểu topotactic mới trong đó khuôn sợi nanô đơn tinh thể *t*-Se phản ứng với dung dịch $AgNO_3$ ở nhiệt độ phòng. Ảnh TEM phân giải cao (Hình 2.6d) chụp cạnh của một sợi nanô riêng rẽ (so sánh với Hình 2.6c) trên thực tế cho thấy sợi nanô Se biến đổi hoàn toàn thành sợi nanô Ag_2Se đơn tinh thể tứ diện. Khoảng cách giữa các vân là 0,25 nm tương ứng với khoảng cách giữa các mặt phẳng, chứng tỏ hướng phát triển của sợi nanô này là <100>. Khi đường kính sợi nanô lớn hơn 40 nm thì cấu trúc hệ thoi này trở nên bền vững hơn. Tuy nhiên, trong một số trường hợp khác phương pháp này tạo ra các sản phẩm có tính chất đa tinh thể.



Hình2.10. a) Anh TEM của Au nanoweires,
b) Anh HRTEM của Au nanoweires

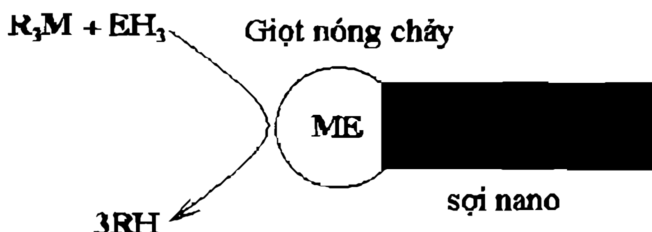
Phương pháp điều khiển bằng khuôn để tổng hợp thanh nanô kim loại phủ carbon và các vật liệu khác đã được công bố trong các nghiên cứu. Bằng phương pháp bay hơi hồ quang, Demoncy và cộng sự đã cho thấy vai trò của sulfur cùng với các kim loại chuyển tiếp trong việc tạo thành MWNTs độn kim loại. Các nhà khoa học đã công bố bằng phương pháp điện phân đã tạo ra sợi nanô Sn- Pb bọc ngoài bằng carbon có đường kính trong khoảng 40 – 90 nm. Sloan và cộng sự đã tìm ra rằng SNWTs có thể được điền đầy tới 50% bằng bạc bằng cách dùng các hệ eutecti AgCl- AgBr và KCl- UCl_4 để tạo ra sợi nanô. Govindaraj và cộng sự đã chứng minh rằng nhiều loại sợi nanô kim loại có đường kính 1- 1,4 nm có thể dễ dàng tổng hợp được bằng cách điền đầy SWNTs đã mở đầu bằng xử lý axit. Sợi nanô Au, Pt, Pd và Ag đã được tổng hợp bằng cách sử dụng các phản ứng trong tube đóng cũng như là các phương pháp dung dịch. Ngoài ra, đã quan sát thấy sự kết hợp của các lớp kim loại mỏng trrong khoảng cách giữa các tube của bó SWNT. Hình 2.10a là ảnh TEM cho thấy sự có mặt của một lượng lớn các sợi nanô vàng thu được từ phản ứng trong tube đóng. Ảnh này cũng cho thấy sự điền đầy của các bó SWNT. Chiều dài của sợi nanô vàng trong khoảng 15- 70 nm với đường kính trong khoảng 1- 1,4 nm

Tuy nhiên trong một số sợi nanô, kim loại lại là đơn tinh thể như ảnh HREM cho thấy trong Hình 2.10b. Ảnh này cho thấy cấu trúc mạng của vàng có khoảng cách là ~0,23 nm, tương ứng với mặt (111). Khối kết tụ của Au đa tinh thể bị biến đổi thành dạng đơn tinh thể sau khi ủ nhiệt. Sợi nanô Au bị phân tích thành hạt nanô bằng phá hủy chùm electron ở nhiệt độ 300-350^oC. Phổ hấp phụ electron của sợi nanô phân tán trong ethanol cho thấy các dải hấp phụ plasmon ngang dọc, với sự dịch chuyển dọc về phía bước sóng dài khi bề mặt riêng lớn như Link và cộng sự đã dự đoán. Đã tạo được sợi nanô bismuth có đường kính 1 nm bằng cách điền đầy SWNTs trong khi bay hơi hồ quang hoặc bằng phương pháp dung dịch. Điều đáng chú ý là, bằng cách sử dụng các khuôn oxide aluminum anode (AAO) và lắng đọng bay hơi hóa học kim loại hữu cơ (MOCVD), đã tạo ra được sợi nanô nickel có đường kính 4 nm bên trong carbon nanotube. Tuy nhiên, do đường kính của khuôn AAO quy định đường kính của sợi nanô nên rất khó có thể điều chỉnh đường kính sợi nanô xuống 1 nm. SWNTs có cỡ phân bố hẹp dường như có lợi thế để dùng làm khuôn lý tưởng.

II.3.3. Phương pháp dung dịch – lỏng – rắn

Buhro và cộng sự đã đưa ra một phương pháp dung dịch – lỏng – rắn (SLS) có nhiệt độ thấp để tổng hợp sợi nanô kết tinh cao của các chất bán dẫn III-V. Theo một phương pháp điển hình, một kim loại (ví dụ như

In, Sn, Bi) có điểm nóng chảy thấp được sử dụng làm chất xúc tác, và chất liệu mong muốn được tạo ra bằng cách phân tích các tiền chất kim loại hữu cơ. Họ đã phát triển các tinh thể dạng sợi nanô InP, InAs, GaAs bằng các phản ứng pha dung dịch ở nhiệt độ thấp (≤203 ^{o}C).



Dung dịch   Chất lỏng   Chất rắn

Hình 2.11. Miêu tả sự phát triển của sợi nanô hay tinh thể dạng sợi thông qua phương pháp dung dịch – lỏng – rắn

Sơ đồ trong Hình 2.11 miêu tả sự phát triển của sợi nanô hay tinh thể dạng sợi thông qua phương pháp dung dịch – lỏng – rắn (SLS). Sản phẩm về cơ bản là tinh thể dạng sợi đơn tinh thể hay các sợi nhỏ có kích thước 10 – 150 nm và dài tới vài micromet. Một phương pháp tổng hợp ở nhiệt độ thấp tương tự đã được áp dụng để phát triển bằng xúc tác các sợi indium nitride từ các tính chất azido-indium. Sợi InP kết tinh cao có đường kính 10- 100 nm và chiều dài 50- 1000 nm đã được tạo ra bằng phân tích nhóm methanol {tert-$Bu_2In[\mu$-$P(SiMe_3)_2]\}_2$ trong dung môi thơm tại nhiệt độ 111-203^{o}C. Yếu tố chính của quá trình tổng hợp này là phân tích tiền chất kim loại hữu cơ được tiếp tục qua một loạt chất trung gian riêng rẽ và đã được nghiên cứu tính chất đầy đủ để tạo ra phức chất [tert-$Bu_2In(\mu$-$PH_2)]_3$. Phức chất này sau đó bị khử alkane để tạo ra các khối cấu thành: các mảnh $(InP)_n$. Các mảnh này hòa tan dạng phân tán của indium nóng chảy, và tái kết tinh thành các sợi InP.

Korgel và cộng sự bằng phương pháp dung dịch – lỏng – rắn siêu tới hạn (supercritical fluid – liquid – solid) đã tạo ra một lượng lớn sợi nanô silicon (Si) và germanium (Ge) không khuyết tật có đường kính gần như đồng nhất trong khoảng từ 40-50 Å đối với Si và từ 50 - 300 Å đối với Ge và có chiều dài vài micromet. Họ đã sử dụng các tinh thể nanô vàng (Au) bọc bằng thiol ankane đơn phân tán trong dung môi để điều khiển sợi nanô Si có kích cỡ đường kính hẹp mọc lên. Tinh thể nanô Au ổn định không gian được phân tán trong hexane siêu tới hạn với tiền chất silicon, diphenysilane ở nhiệt độ 500^{o}C và áp suất 270 bar. Tại nhiệt độ này diphenylsilane phân tích thành các nguyên tử Si và các nguyên tử

này hòa tan vào các tinh thể nanô Au ổn định không gian cho đến khi đạt siêu bão hòa, tại điểm này chúng bị đẩy ra khỏi hạt tạo thành sợi thang nanô mỏng. Môi trường dung dịch siêu tới hạn này tạo ra nhiệt độ cao để thúc đẩy sự kết tinh Si.

Ngoài các phương pháp dung dịch này để tổng hợp sợi nanô chất bán dẫn III-V và sợi nanô nguyên tố, gần đây người ta đã công bố rằng bằng cách nghiên cứu những khả năng bao bọc có chọn lọc của các chất hoạt động bề mặt hỗn hợp có thể có nhiều cách tổng hợp tinh thể nanô chất bán dẫn II- IV đã biết cho đến tổng hợp thanh nanô chất bán dẫn, một dạng đặc biệt của sợi nanô có bề mặt riêng tương đối hẹp. Xia và cộng sự đã sử dụng phương pháp polyol để tạo ra sợi nanô Ag bằng cách khử nitrate bạc bằng ethylene glycol khi có mặt polyvinyl pyrrolidone (PVP). Điểm mấu chốt để tạo thành cấu trúc nanô 1D đó là sử dụng PVP làm cấu tử gắn kết cho quá trình polymer hóa trong giai đoạn tạo mầm. Nitrate bạc khử hoàn nguyên khi có mặt một loại hạt (hạt nanô Ag hoặc Pt) để tạo thành hạt nanô bạc với hai phương thức cỡ phân bố được tạo ra thông qua các quá trình tạo nhân đồng nhất và không đồng nhất. Thanh nanô Ag mọc lên trên cơ sở các hạt nanô Ag nhỏ dưới sự điều khiển của cấu tử gắn kết (PVP). Khi có PVP, hầu hết các hạt nanô bạc có thể bị hạn chế và được hướng mọc thành sợi nanô có đường kính đồng nhất. Các sợi nanô này có cấu trúc FCC với đường kính trung bình ~40 nm.

II.3.4. Tổng hợp nhiệt - dung môi

Phương pháp nhiệt dung môi đã được nghiên cứu kỹ lưỡng như là một phương pháp dung dịch có thể dùng để chế tạo sợi nanô và thanh nanô chất bán dẫn. Theo phương pháp này, một dung môi được trộn lẫn với các tiền chất kim loại nhất định và các chất tạo khuôn hay điều chỉnh sự phát triển tinh thể như amine. Hỗn hợp dung dịch này sau đó được đưa vào autoclave (bình áp suất) được giữ ở nhiệt độ và áp suất tương đối cao để thực hiện quá trình sắp xếp và mọc tinh thể. Phương pháp này được xem là khá linh hoạt và đã được chứng minh là có thể chế tạo ra nhiều thanh nanô và sợi nanô chất bán dẫn tinh thể khác nhau. Xia và cộng sự đã tìm ra một phương pháp pha dung dịch bằng cách cho axit selenious và hydrazine dư chảy ngược nhau để tổng hợp sợi nanô selenium đồng nhất có chiều ngang có thể điều chỉnh được trong khoảng 10-30 nm và chiều dài lên tới hàng trăm micromet.

III. Điều chỉnh quá trình phát triển

Một khó khăn đối với tổng hợp hóa học đó là làm thế nào để điều chỉnh một cách hợp lý quá trình sắp xếp cấu trúc nanô để kích cỡ, kích thước, mặt phân cách và các siêu cấu trúc 2- D và 3- D thu được có thể

chế tạo theo chức năng mong muốn. Nhiều tính chất vật lý và nhiệt động học phụ thuộc vào đường kính. Yang và cộng sự đã sử dụng các cụm Au đơn phân tán có kích cỡ 15,3; 20; 25; 29 và 52 nm và đã thu được các sợi nanô có kích cỡ lần lượt từ 23 đến 57 nm.

Việc điều khiển hướng phát triển là rất quan trọng cho các ứng dụng của sợi nanô. Bằng cách áp dụng phương pháp phát triển tinh thể epitaxi thông thường cho quá trình VLS, một phương pháp epitaxi hơi – lỏng – rắn mới đã được phát triển để tổng hợp mạng sợi nanô điều khiển được. Nhìn chung sợi nanô được mọc theo những hướng tinh thể nhất định. Ví dụ như, sợi nanô Si thường mọc dọc theo hướng <111>. Do vậy, nếu phiến Si (111) được sử dụng làm đế thì sợi nanô Si sẽ mọc theo kiểu epitaxi và thẳng đứng với đế. Tương tự sợi nanô ZnO thường mọc dọc theo hướng <001>.

Từ cơ chế mọc sợi nanô VLS ta thấy rằng các vị trí của sợi nanô có thể điều chỉnh được bằng các vị trí ban đầu của các cụm Au hay màng mỏng Au. Bằng cách tạo được các mẫu Au mong muốn bằng phương pháp quang khắc ta có thể làm các sợi nanô ZnO mọc theo đúng mẫu đã thiết kế do các sợi nanô này chỉ mọc thẳng đứng ở diện tích được phủ bằng Au và tạo thành các mạng sợi nanô ZnO mong muốn. Tương tự như vậy đã tạo được một mạng lưới sợi nanô có các sợi nanô riêng rẽ được xếp đặt chính xác trên đế có cấu hình mong muốn bằng cách thức tạo mẫu bề mặt.

Sự kết hợp các khối cấu thành sợi nanô vào trong mạng chức năng phức hợp theo cách có thể dự đoán và điều khiển được vẫn là một thách thức lớn đối với khoa học. Trong một phương pháp ra đời từ rất sớm người ta sử dụng phương pháp điều khiển mọc trực tiếp một giai đoạn. Một phương pháp khác là đưa các khối cấu thành sợi nanô vào cấu trúc chức năng để phát triển khối lắp ráp có trật tự phù hợp. Kính hiển vi lực nguyên tử được dùng để đặt các nanotube theo hình dạng mong muốn. Bằng việc sử dụng một huyền phù/ dung dịch chứa các sợi nanô điền đầy vào các kênh dẫn micro (được tạo thành giữa khuôn micro poly (dimethylsiloxane) (PDMS) và đế Si phẳng, sau đó làm bay hơi dung môi ta thu được mẫu bề mặt chứa các sợi nanô sắp xếp theo trật tự. Duan đã phân tán sợi nanô Si và InP vào giữa mạng điện cực kim loại (đã được vi chế tạo) và sau đó áp đặt một điện trường và thu được các sợi nanô Si và InP sắp xếp có trật tự. Kim đã áp dụng phương pháp Langmuir-Blodgett để sắp xếp các sợi nanô một cách có trật tự ở mật độ cao.

IV. Tính chất của sợi nanô

So sánh với kim loại khối, vật liệu thang nanô thấp chiều với diện tích bề mặt lớn và hiệu ứng hạn chế lượng tử có các tính chất điện, quang,

hóa và nhiệt nổi bật. Korgel và cộng sự cho thấy rằng giới hạn hấp thu của sợi nanô Si là dịch chuyển màu xanh mạnh khỏi dải phổ là 1,1 eV. Họ cũng quan sát thấy tính chất hấp thụ phổ riêng rẽ mạnh và khả năng phát sáng quang hóa mép phổ (band edge) tương đối mạnh. Họ cho rằng tính chất này là do hiệu ứng kìm giữ lượng tử cũng như sự định hướng mạng của sợi nanô. Lieber và cộng sự đã nghiên cứu các tính chất PL nền tảng của các sợi nanô indium phosphide riêng rẽ. Các phép đo nhạy phân cực cho thấy tính dị hướng đáng chú ý trong cường độ PL ghi được song song và vuông góc với trục dài của sợi nanô. Tính dị hướng này đáng chú ý này được áp dụng để tạo ra bộ tách sóng quang thang nanô nhạy phân cực và rất hữu dụng trong rơle quang, máy tách sóng phân giải cao và mạch quang tổ hợp.

Huang và cộng sự đã chứng minh sợi nanô ZnO tạo ra tia lase cực tím ở nhiệt độ phòng. Hoạt động tạo tia laser quan sát được trong mạng sợi nanô này không cần đến bất cứ gương vi chế tạo nào chứng tỏ mạng sợi nanô đơn tinh thể có mặt này trên thực tế có thể hoạt động như là các hốc cộng hưởng tự nhiên. Sự tạo tia laser bằng sợi nanô này đã được xác nhận thêm bằng việc nghiên cứu tính chất quang của sợi nanô ZnO đơn bằng kính hiển vi quét trường gần (NSOM). Sợi nanô chất bán dẫn gần đây đã được dùng làm khối cấu thành để lắp ráp nhiều loại thiết bị nanô như FETs, diode p-n, transitor tiếp xúc mặt lưỡng cực, bộ biến đổi bổ sung. Nanotube và sợi nanô có mũi nhọn là vật liệu hứa hẹn cho các ứng dụng làm các thiết bị phát xạ trường cathode lạnh. Tính chất phát xạ trường của cả hai sợi nanô β-SiC và Si đã được nghiên cứu bằng phép đo điện áp dòng và phương trình Fowler-Northeim. Các sợi nanô Si và SiC này có tính phát xạ trường mạnh có trường mở tương ứng là 15 và 20 V μm^{-1} với mật độ dòng là 0,01 mA cm^{-}, giá trị này có thể so sánh với các giá trị của các nguồn phát xạ trường như kim cương và carbon nanotube.

Tài liệu tham khảo

1. Charles P., Poole J. Frank J. Owens, **Introduction to Nanotechnology**, Wiley-Interscience, 2003.
2. C. Jeffrey Brinker, **SOL – GEL SCIENCE**, *The physics and Chemistry of Sol – Gel Processing*, Wiley VCH., 2001.
3. C.N.R. Rao, A Miller, A.K.Cheethan, **The Chemistry of Nanomaterials**, Synthesis, properties and applications, Vol. 1, Vol. 2, Wiley- CVH Verlag GmbH, 2004.
4. Jong Hee Park, T. S. Sudarshan, **Chemical Vapor Deposition**, A.S.M. International, 2001.
5. Kenneth J. Klabunde, **Nanoscale Materials in Chemistry**, Wiley Interscience, 2001.
6. Marie-Isabelle Baraton, **Synthesis, Functionalization and Surface Treament of Nanoparticles**, Americal Scientific Publishers, 2003.
7. Hari Singh Nalwa, **Handbook of Organic – Inorganic Hybrid Material and Nanocomposites**, American Scientific Publishers, Vol. 1, Vol.2, 2004.
8. Vincent Rotello, **Nanoparticles**, Building Blocks for Nanotechnology, Kluwer Academic, 2004
9. Jin Zhang, Zhong Lin Wang, **Self-Assembled Nanostructures**, Kluwer Academic, 2003
10. BingZhou, Sophie Hermans, **Nanotechnology in Catalysis**, Vol.1, Vol.2, Kluwer Academic 2004.

11. T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, **Polymer – Clay Nanocomposites**, Wiley Series, 2002.

12. G. Benedek, P. Milani, **Nanostructured Carbon for Advanced Applications**, Kluwer Academic, 2001.

13. **Frontiers in Nanostructured Polymeric Material**, The Polymer Society of KOREA, 2002.

14. **Nanoporous Polymers**, The Polymer Society of Korea, 2002.

15. **Controlled Polymerization**, The Polymer Society of Korea, 2003.

16. **New Trends Photofunctional Polymer**, The Polymer Society of Japan, 2003.

17. Malcolm P. Stevens, **Polymer Chemistry**, Oxford University Press 1999.

18. Quách Đăng Triều và các cộng tác, **Chế tạo và ứng dụng Clay Nanocomposit**, Hà Nội 2004.

19. Nguyễn Đức Nghĩa và các cộng tác, Các công trình và các giáo trình về **Hoá học Nano, vật liệu chức năng và vật liệu lai cấu trúc nano**, Hà Nội 2005.

Từ khoá và từ viết tắt

Amphipathic surface	Bề mặt lưỡng tính
Anion living polymerization	Trùng hợp sống anion
Atom transferred radical polymerization (ATRP)	Trùng hợp radical truyền nguyên tử
Basic Nanotechnology	Công nghệ nano nền
Bicontinuous	Liên tục kép
Biomimetic process	Quá trình mô phỏng sinh học
Block-selective solvent	Dung môi chọn lọc khối
Bottom-up	Từ dưới lên
Breaking-up	Phân cắt
Brunauer – Emmett – Teller (BET)	Phương pháp xác định bề mặt riêng
Brusher polymer	Polyme hình bàn chải
Capillary forces	Lực mao dẫn
Carbon nanotube (CNT)	Ống cacbon nano
Cation living polymerization	Trùng hợp sống cation
Centrifugel sediment	Kết tủa ly tâm
Ceramic polymer (CERAMER)	Polyme gốm
Chemical mechanic	Cơ hoá học
Chemical Mechanical Planation (CMP)	Plana cơ hoá học
Chemical vapour Deposition Nanotechnology (CVD)	Công nghệ nano lắng đọng pha hơi hoá học
Chemically activated	Kích hoạt hoá học
Clay	Đất sét
Cold-wall reactor	Bình phản ứng thành bình lạnh
Continuous reactor	Bình phản ứng liên tục
Controlled dispersed condensation polymerization (CPCP)	Trùng ngưng phân tán có điều khiển
Convergent	Từ ngoài vào
Core - Shell	Nhân - vỏ
Critical micell concentration (CMC)	Nồng độ micell tới hạn

Data signal processor	DSP
Deep valence band	Dải hoá trị sâu
Desorption activation energy (DAE)	Năng lượng ly tụ
Dispersion	Phân tán
Divergent	Từ trong ra
EDS	Phân ly bay hơi dung dịch
Electron complicated	Chùm electron phức
Electrochemical charging capacity (ECC)	Điện dung nạp theo điện hoá
Electro-optic modulator	Bộ điều biến quang điện
Emcapsulation	Kết bao
Fermination reaction	Phản ứng đóng mạch
Field emission	Phát xạ trường
Force hydrolysis	Thuỷ phân cưỡng bức
Freon fed glow discharge	Phóng điện freon fed
Fullerence	Cacbon hình cầu
Gouy layer	Lớp Gouy
Grafting-from	Ghép vào
Grafting-to	Ghép tới
Graphite	Graphit
Graphite crucible	Nồi graphit
Group-transfer polymerization	Trùng hợp chuyển hoá nhóm
Helmholtz Plane	Mặt phẳng Helmholtz
Heteronanowire	Sợi nano không đồng nhất
High – tonnage	Tỷ trọng cao
Hot-wall CVD	CVD thành bình nóng
Hybrid Materials	Vật liệu lai
HVAF	Đốt cháy có oxy hoặc không khí
HVOF	Phun plasma và nhiên liệu oxy tốc độ cao
Inorganic fullerence IF	Fullerence vô cơ
Interconnect wiring technology	Công nghệ dây liên kết
Interface activator	Hoạt hoá bề mặt
Intra-chain self-assembly	Tự lắp ghép nội mạch
Isoelectric point (IEP)	Điểm đẳng điện
Lamellae	Bản mỏng
Living radical polymerization	Trùng hợp radical "sống"
Low-pressure CVD	CVD áp suất thấp

Macroporous	Macro mao quản
Membrance reactor	Lò phản ứng màng
Mesoporous	Meso mao quản
Metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD)	Lắng đọng pha hơi hoá học kim loại
Metastable phase	Pha di căn
Micell-Nanotechnology	Công nghệ Nano hạt micell
Microporous	Vi mao quản
Micro-contact printing	In vi tiếp xúc
Molecular Electronic	Điện tử học phân tử
Molecular Devise	Linh kiện phân tử
Molecular Photonic	Quang tử học phân tử
Molecular Self-Assembled Technology	Công nghệ tự lắp ghép phân tử
Molecular Wire	Dây phân tử
Montmorillonite (MMT)	Thành phần chính trong bentonit
Multi-walled nanotube (MWNT)	Cacbon nanotub đa tường
Nanoconfinement	Ức chế nano
Nanocomposite	Nano composit
Nano Micell Technology	Công nghệ hạt micell
Nano organic clay	Clay nano hữu cơ
Nanoporous	Nano mao quản, xốp nano
Nanoscale materials	Vật liệu kích thước Nano
Natural biomineralization	Khoáng hoá sinh học tự nhiên
Opalensence	Ánh opan
Organically Modified Ceramic (ORMCER)	Gốm lai hữu cơ
Organo-metallic chemical vapor deposition (OMCVD)	Lắng đọng pha hơi hoá học kim loại hữu cơ
Organometallic vapor phase epitaxy (OMVPE)	Epitaxy pha hơi kim loại hữu cơ
Oxidation reducing power	Năng lượng oxy hoá khử
Patterning	Khuôn đúc
Photo activated	Kích hoạt quang hoá
Photocatalyst	Xúc tác quang
Photocatalystic	Xúc tác quang hoá
Photoinduced electrontransfer	Truyền điện tích cảm quang
Photoinduced hydrophicility	Tính ưa nước nhạy quang
Photosensitive	Nhạy quang

Plasma polymerized fluorinate monomers	Monome Flo trùng hợp plasma
Polymer Dendrimer	Polyme hình quả mâm xôi
Quantum size effect	Hiệu ứng kích thước lượng tử
RDF	Hàm số phân bố bán kính
Reactive ion etding	Hoạt tính ăn mòn ion
Repeat unit connectivity	Tính liên kết đơn vị tuần hoàn
Residence time	Thời gian cư trú
Reverse micells	Đảo micell
Reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT)	Trùng hợp chuyển mạch phân nhánh bổ xung thuận nghịch
SAM of alkanethiols	Màng mỏng SAM thiol
SANs	Tán xạ tia X góc hẹp
Self-assembly	Tự lắp ghép
Self-assembled bilayers	Màng nhị phân tử
Self-assembly Monolayer (SAM)	Tự lắp ghép đơn lớp
Self-assembled Polymers Monolayers	Màng đơn lớp cao phân tử tự lắp ghép
Silica mesoporous (SBA)	Meso mao quản silicat
Silicon Carbide / silicon nitride	(SiC / Si_3N_4)
Single-walled nanotubes (SWNTs)	Cacbon nanotub đơn tường
Sol-Gel Nanotechnology	Công nghệ Nano Sol-Gel
Solubility limit	Giới hạn tính tan
Solution – liquid – solid (SLS)	Dung dịch - lỏng - rắn
Source Nanomaterial	Vật liệu nano nguồn
Stable radical free-radical polymerization	Trùng hợp gốc tự do dùng gốc ổn định
Star polymer	Polyme hình sao
Stern layer	Lớp Stern
Superlattices	Mạng chồng chập
Temperature Programmed deporption	TPD
Templating	Tạo hình, đúc khuôn
The layer transition metal chalcogenit (LTMCs)	Kim loại chuyển tiếp lớp
Titanium dioxide - TiO_2	Titan dioxyt
Top-down	Từ trên xuống
Tube-bucking instability	Tính không ổn định
Ultralarge scale Intergrated	Vi mạch thang độ siêu rộng
Wettability	Tính ưa nước

Wet-chemistry	Hoá học ướt
Zeta (ξ) potential	Thế điện động zeta
Zeolite	Zeolit

CUỐN SÁCH ĐƯỢC HOÀN THÀNH TRONG ĐỀ ÁN XUẤT BẢN BỘ SÁCH THAM KHẢO CỦA VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Chịu trách nhiệm xuất bản: TS Mai Hà
Tổng biên tập: GS.TSKH Nguyễn Khoa Sơn
Tác giả: Nguyễn Đức Nghĩa

Biên tập kỹ thuật: Phạm Thị Hiếu
Trình bày bìa: Nguyễn Bích Nga

In 1000 cuốn khổ 16 × 24 tại: Nhà in Khoa học và Công nghệ. GPXB số:124-2007/CXB/007-01/KHTNVCN, do Cục Xuất bản Bộ văn hóa Thông tin cấp ngày 9 tháng 2 năm 2007. In xong và lưu chiểu tháng 4 năm 2007.

Giá: 79.000đ